

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**(11)Publication number : **01-106055**(43)Date of publication of application : **24.04.1989**

(51)Int.Cl.

G03C 7/32

(21)Application number : **62-262818**(71)Applicant : **FUJI PHOTO FILM CO LTD**(22)Date of filing : **20.10.1987**(72)Inventor : **TANIGUCHI MASATO  
SAKAI NOBUO  
SATO TADAHISA****(54) SILVER HALIDE COLOR PHOTOGRAPHIC SENSITIVE MATERIAL****(57)Abstract:**

**PURPOSE:** To obtain a color photography causing no color change on a white ground, even preserved for a long period or displayed after color development and bleach-fix processings of the title material by incorporating a specified coupler in at least one layer of photographic constituting layers mounted on a supporting body.

**CONSTITUTION:** At least one layer of the photographic constituting layer mounted on the supporting body contains the coupler which has a function of allowing it to chemically inactive by chemically binding with an aromatic amine type color developing main agent. Said coupler has a sec. reaction rate constant of a range of  $1.0 \times 10^{-6} \text{ l/mol} \cdot \text{sec}$  in the reaction of said coupler with p-anisidine and chemically binds with a residual aromatic amine type color developing main agent in pH of  $\leq 8$  after the color development processing. Thus, the color photography causing no color change on the white ground, even preserved for a long period and displayed after the color development and the bleach-fix processings of said material, is obtd.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平1-106055

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成1年(1989)4月24日

G 03 C 7/32

Z-7915-2H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全64頁)

⑮ 発明の名称 ハロゲン化銀カラー写真感光材料

⑯ 特 願 昭62-262818

⑰ 出 願 昭62(1987)10月20日

⑱ 発 明 者 谷 口 真 人 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フィルム株式会  
社内  
⑲ 発 明 者 酒 井 伸 夫 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フィルム株式会  
社内  
⑳ 発 明 者 佐 藤 忠 久 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フィルム株式会  
社内  
㉑ 出 願 人 富士写真フィルム株式 神奈川県南足柄市中沼210番地  
会社  
㉒ 代 理 人 弁理士 飯田 敏三

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

ハロゲン化銀カラー写真感光材料

## 2. 特許請求の範囲

1) 芳香族アミン系発色現像主薬と化学結合して化学的にこれを不活性とする機能を具備するカプラーを支持体上の写真層の少なくとも一層中に含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

2) 前記カプラーがp-アニシジンとの二次反応速度定数 $k_2$  (80℃)が1.0ないし $1.0 \times 10^{-6}$  l / モル・秒の範囲である特許請求の範囲第1項記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

3) 前記カプラーが発色現像処理後残存する芳香族アミン系発色現像主薬とpH8以下の条件下で化学結合する特許請求の範囲第1項記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は保存性の改良されたハロゲン化銀カラー写真感光材料に関し、さらに詳しくは発色現像処理後にハロゲン化銀感光材料中に存在する芳香族アミン系発色現像主薬を化学的に不活性なものにするカプラーによって保存性の改良されたハロゲン化銀カラー写真感光材料に関する。

(従来技術)

ハロゲン化銀カラー写真感光材料は、像様露光され芳香族アミン系発色現像主薬で現像されて生成した現像薬の酸化体と色素画像形成カプラー(以下カプラーと称す)との反応により、色素画像が形成される。天然色カラー写真感光材料では通常イエローカプラー、シアンカプラーおよびマゼンタカプラーの組み合わせが用いられる。

現像処理後に、感光材料中に残存する処理液成分のうち、特に現像主薬である芳香族第一級アミン化合物およびそれから誘導される化合物は長期間の保存時に、例えば光、熱、湿度、酸素等の影

## 特開平1-106055(2)

像で画像の堅牢性を低下させたり、それ自身が自己カップリング又は共存物との作用により着色物質に変化し、いわゆる“ステイン”を生ずることが知られている。このことはカラー写真にとっては致命的ともいえる欠点である。

このステインを防止する目的で1-アリール-3-ピラゾリドン誘導体、なかでもそのブレカーサーを感材層中に添加することが知られており、例えば米国特許第4,258,525号、同4,465,762号、同4,522,917号、特開昭55-52025号、同55-5330号、同57-40245号、同57-104641号、同59-121328号などが挙げられる。しかしながらこれらの化合物は添加することにより、光退色性を悪化させる欠点があり、3-アルコキシカルボニルオキシ-2-ピラゾリン誘導体はその程度が大きい。

(発明が解決しようとする問題点)

これらの問題を解決する手段として特願昭61-183919号に現像処理後のカラー写真中に

れによって生ずる副作用を防止したカラー感光材料のカラー画像形成法を提供することにある。

(問題点を解決するための手段)

本発明者等は種々の研究を重ねた結果、前記の諸目的が、発色現像処理後に感材中に残存する芳香族アミン系発色現像主薬と化学結合して化学的に現像薬を不活性化するかブラーを感材中に含有せしめることによって効果的に達成できることを見出した。

すなわち本発明は、芳香族アミン系発色現像主薬と化学結合して化学的に不活性とする機能を具備するかブラーを支持体上の写真層の少なくとも一層中に含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料を提供するものである。

本発明において、好ましくは前記カブラーは、 $p$ -アニシジンとの二次反応速度定数 $k_2$ (80℃)が $1.0 \times 10^{-5}$ モル・秒 $\sim 1.0 \times 10^{-6}$ モル・秒の範囲であり、また前記カブラーは発色現像処理後残存する芳香族アミン系発色現像主薬とpH8以下の条件下で化学結合する。

残存する芳香族アミン系発色現像主薬と化学結合して化学的に不活性でしかも実質的に無色の化合物を生成する保存性改良化合物を利用する方法が提案された。

本発明は上記方法をさらに発展させ、ハロゲン化銀カラー感光材料の発色現像・漂白・定着処理後に長期間保存、展示されても白地が変色しないカラー写真を与えるハロゲン化銀カラー感光材料を提供することを目的とする。

本発明の別の目的は発色現像・漂白・定着処理後に感光材料中に持ち込まれた残存発色現像主薬による色素画像の劣化が防止されたカラー写真を提供することにある。

さらに別の目的はランニング状態の処理液、水洗量の少ないもしくは無水洗処理液、ベンジルアルコールを実質的に含まない発色現像液等の処理液成分が感光材料中へ持ち込まれる量の多い処理液、あるいはその他発色現像に負担をかける処理液等で処理しても残存する芳香族アミン系発色現像主薬に基づく画像劣化およびステインの発生等こ

本発明に用いられる芳香族アミン系発色現像主薬は芳香族第1級、第2級アミン化合物を含み、より具体的にはフェニレンジアミン系化合物とアミノフェノール系化合物が挙げられる。その代表例として3-メチル-4-アミノ-N,N-ジエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-ヒドロキシエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-メタンスルホンアミドエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-メトキシエチルアニリン、4-メチル-2-アミノ-N,N-ジエチルアニリン、4-メチル-2-アミノ-N-エチル-N-β-メタンスルホンアミドアニリン、2-アミノ-N-エチル-N-β-ヒドロキシエチルアニリン、3-メチル-4-ブチルアミノ-N,N-ジエチルアニリン、3-メチル-4-アセチルアミノ-N-エチル-N-β-ヒドロキシエチルアニリン、3-メチル-4-メタンスルホンアミド-N-エチル-N-β-メタンスルホンアミドエチルアニリン、3-メチル-4-

## 特開平1-106055 (3)

ベンジルアミノ-N-エチル-N-β-メタンスルホンアミドエチルアニリン、3-メチル-シクロヘキシルアミノ-N-エチル-N-メチルアニリンおよびこれらの硫酸塩、塩酸塩、リン酸塩、p-トルエンスルホン酸塩、テトラフェニルホウ酸塩、p-(t-オクチル)ベンゼンスルホン酸塩があり、さらにo-アミノフェノール、p-アミノフェノール、4-アミノ-2-メチルフェノール、2-アミノ-3-メチルフェノール、2-アミノ-3-メチルフェノール、2-ヒドロキシ-3-アミノ-1,4-ジメチルベンゼンなどが含まれる。

この他 L. F. A. メソン著「フォトグラフィック・プロセッシング・ケミストリー」、フォーカル・プレス社（1966年）（L. F. A. Mason, "Photographic Processing Chemistry", Focal Press）の226～229頁、米国特許第2,193,015号、同2,592,364号、特開昭48-64933号などに記載のものをあげることができる。

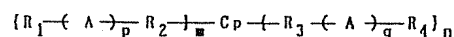
カブラー残基C<sub>p</sub>の好ましい例は、シアンカブラーとしてはフェノール系およびナフトール系シアンカブラー、マゼンタカブラーとしては5-ビラゾロン系、ビラゾロアゾール系、インダゾロン系、シアノアセチル系マゼンタカブラー、イエローカブラーとしてはα-ビバロイルアセトアニリド系、α-ベンゾイルアセトニトアニリド系カブラーなどである。

Zは芳香族アミン現像薬と反応する基を表わし、カブラー残基C<sub>p</sub>に対して少なくとも1つ以上置換している。

Zは芳香族アミン現像薬酸化体とのカップリング反応時に離脱可能な基（以下離脱基と称す）であってもよいがカップリング活性位以外に置換しているのが好ましい。

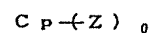
本発明に用いられるより好ましいカブラーは以下の一般式（II）で表わされる。

一般式（II）



本発明における芳香族アミン現像薬と化学結合して現像薬を不活性化する機能を有するカブラーとして好ましいものは以下の一般式（I）で表わすことができる。

一般式（I）



式中、C<sub>p</sub>はカブラー残基を示し、二量体、オリゴマー及びポリマー状のカブラーを含む。Zは芳香族アミン現像薬と化学結合する基を表わす。lは1以上の整数を示し、2以上のときはZは同一でも異なってもよい。

C<sub>p</sub>で表わされるカブラー残基には、Zで表わされる置換基以外に他の置換基が置換していてもよい。C<sub>p</sub>は無色であってもよいが、色素を形成するものが好ましい。また、C<sub>p</sub>は芳香族アミン現像薬の酸化体と反応して写真有用基（例えば現像抑制剤、色素、配位子、漂白促進剤等）を離脱するものであってもよいが、離脱しないものの方が好ましい。

一般式（II）においてC<sub>p</sub>は一般式（I）におけるカブラー残基C<sub>p</sub>と同義である。

$R_1-(A)-R_2$  および  $R_4-(A)-R_3$  は一般式（I）におけるZを表わす。mおよびnは、その総和が一般式（I）におけるlとなるような0以上の整数を表わす。R<sub>1</sub>は脂肪族基、芳香族基、またはヘテロ環基を表わす。

R<sub>2</sub> および R<sub>3</sub> はカブラー残基C<sub>p</sub>とAとを連結する基を表わす。このうちR<sub>2</sub>は芳香族アミン現像薬と反応して離脱する基を表わす。

R<sub>4</sub>は芳香族アミン現像薬と反応して離脱する基を表わす。

Aは芳香族アミン現像薬と反応して化学結合を形成する基を表わす。pは1または0を表わし、qはpに同義ではあるが、p=qである必要はない。

ここでR<sub>1</sub>とR<sub>2</sub> および R<sub>3</sub>とR<sub>4</sub>とが互いに結合して環状構造となってもよい。

一般式（II）における各基をさらに詳細に説明する。

## 特開平1-106055 (4)

$R_1$  という脂肪族基とは好ましくは炭素数1～32の、脂肪族炭化水素を示し、直鎖状、分岐鎖状、環状の、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、またはアルキニル基を表わし、さらに置換基で置換されているもよい。

$R_1$  という芳香族基とは炭素環系芳香族基（炭素数6～20のものが好ましい。例えばフェニル、ナフチル）およびヘテロ環系芳香族基（炭素数4～10のものが好ましい。例えばフリル、チエニル、ピラゾリル、ピリジル、インドリル）のいずれであってもよく、単環系でも縮環系（例えばベンゾフリル、フェナントリジニル）でもよい。さらにこれらの芳香環は置換基を有してもよい。

$R_1$  というヘテロ環基とは、炭素原子、酸素原子、窒素原子、イオウ原子または水素原子から構成される3員環～10員環の環状構造の基が好ましく、ヘテロ環自体が飽和環であっても、不飽和環であってもよく、さらに置換基で置換されているもよい（例えばクマニル基、ピロリジル基、ピ

ロリニル基、モルホリニル基）。

$R_2$  はカブラー残基  $C_p$  と  $(A)_p$  とを連結する基を表わし、かつ芳香族アミン現像薬と反応して離脱する基を表わす。 $R_2$  は酸素原子、イオウ原子又は窒素原子を介して  $-(A)_p-$  と結合する基（例えばアミノアルキレン基、アミノアリーレン基、オキシアルキレン基、オキシアリーレン基、チオアルキレン基、チオアリーレン基）がある。その炭素数は下記の  $R_3$  の場合と同様である。）が好ましい。

$R_3$  で表わされるカブラー残基  $C_p$  と  $(A)_q$  とを連結する基は当技術分野で通常用いられるいずれの基であってもよく、例えば炭素数1～30個を有するアルキレン基、炭素数6～16個を有するアリーレン基、炭素数7～17個を有するアラルキレン基、炭素数3～10個を有するヘテロサイクレン基、酸素原子、イオウ原子、アミノ基、カルボンアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、カルバモイルオキシ基、

オキシカルボンアミド基、アシル基、アルコキシ基、カルボオキシ基、スルホン基ならびにこれらの連結基の組合せによって形成される連結基等を含む。

$R_4$  は芳香族アミン現像薬と反応して離脱する基を表わし、酸素原子、イオウ原子又は窒素原子を介して  $-(A)_q-$  と結合する基（例えば3-ピラゾリルオキシ、3H-1, 2, 4-オキサジアゾリン-5-オキシ、アリールオキシ、アルコキシ、アルキルチオ、アリールチオ、置換N-オキシがあり、その炭素数は  $R_3$  の場合と同様である。）またはハロゲン原子が好ましい。

A は芳香族アミン現像薬と反応し、化学結合を形成する基を表わし、低電子密度の原子を含む基を表わし、例えば  $-L-\overset{\text{Y}}{\underset{\text{Y}}{\text{C}}}-$ 、 $-L-\overset{\text{Y}}{\underset{\text{Y}}{\text{S}}}-$ 、 $-L-\overset{\text{Y}}{\underset{\text{Y}}{\text{P}}}-$ 、 $-L-\overset{\text{Y}}{\underset{\text{Y}}{\text{Si}}}-$  などが好ましい。ここでLは、 $R_1$  もしくは  $R_3$  と結合する基であり、アルキレン基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、

$-\overset{\text{Y}}{\underset{\text{R}'''}{\text{N}}}-$ 、 $-L'-\overset{\text{Y}}{\underset{\text{Y}}{\text{C}}}-L''-$ 、 $-L'-\overset{\text{Y}}{\underset{\text{Y}}{\text{S}}}-L''-$ 、 $-L'-\overset{\text{Y}}{\underset{\text{Y}}{\text{P}}}-L''-$  および  $-\overset{\text{Y}}{\underset{\text{Y}}{\text{N}}}-$  を表わす。ここでL'、L''は同一でも異なってもよく、それぞれ $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-\overset{\text{Y}}{\underset{\text{R}'''}{\text{N}}}-$  を表わす。ここでR'''は水素原子、脂肪族基（例えばメチル、イソブチル、ト-ブチル、ビニル、ベンジル、オクタデシル、シクロヘキシル）、芳香族基（例えばフェニル、ピリジル、ナフチル）、ヘテロ環基（例えばピペリジル、ピラニル、フラニル、クロマニル）、アシル基（例えばアセチル、ベンゾイル）およびスルホニル基（例えばメタンスルホニル、ベンゼンスルホニル）等を表わす。

好ましくは、Lはアルキレン基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-\overset{\text{Y}}{\underset{\text{R}'''}{\text{N}}}-$  である。

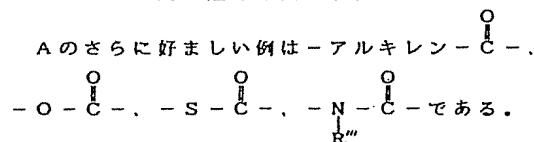
$R'$  および  $R''$  は同一でも異なってもよく、それぞれ  $R_1$  または  $L'$  を表わし、なかでも  $R_1$  で表わされる基が好ましい。

## 特開平1-106055 (5)

Yは、芳香族アミン現像薬が一般式(II)における $R_1(A)_nR_2$  - および  $R_1(A)_nR_3$  - で表わされる基に対して付加するのを促進する基を表わし、酸素原子、イオウ原子、 $=N-G_1$  および  $=C \begin{matrix} G_2 \\ G_3 \end{matrix}$  が好ましい。ここで $G_1$ 、 $G_2$  および  $G_3$  は水素原子、脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基、アシル基、スルホニル基を表わし、 $R''$  に例示した各基具体例を含み、 $G_2$  と  $G_3$  が互いに結合して環状構造となってもよい。

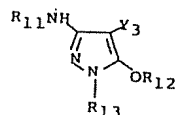
Yにおいて特に好ましいものは酸素原子、イオウ原子である。

Y'はYと同じ意味を表わす。

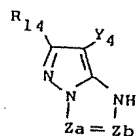


一般式(II)において $p=0$ の場合、 $R_2$ は $R_1$ に対して電子吸引的である連結基を表わし、例えば $R_1-OSO_2R_2'$ 等が好ましい。ここで

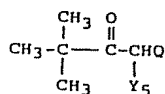
一般式(V)



一般式(VI)



一般式(VII)



一般式(III)における $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$  および  $Y_1$ 、一般式(IV)における $R_8$ 、 $R_9$ 、 $R_9'$ お

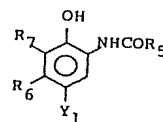
$-OSO_2R_2'$ は $-R_2$ を表わす。

一般式(II)において $q=0$ の場合 $R_4$ は $R_3$ に対して電子吸引的である基を表わし、例えばハロゲン原子、 $-R_3-OSO_2-R_4'$ 等が好ましい。ここで $-OSO_2-R_4'$ は $R_4$ を表わす。

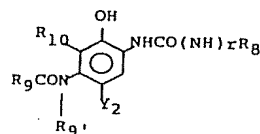
一般式(II)において $q$ は1が好ましい。

本発明に用いられるさらに好ましいカブラーは以下の一般式(III)～一般式(VII)で表わされる。

一般式(III)



一般式(IV)



よび $R_{10}$ 、一般式(V)における $R_{11}$ 、 $R_{12}$ 、 $R_{13}$ および $Y_3$ 、一般式(VI)における $R_{14}$ 、 $Za$ および $Zb$ 上の置換基および $Y_4$ 、一般式(VII)における $Q$ および $Y$ (以下一般式(III)～(VII)上の置換基という)のうち、少なくとも1つは一般式(I)における $Z$ で示される基であるものとする。

Zには該当しない場合における一般式(III)～(VII)上の各置換基は以下のように定義される。

$R_5$ 、 $R_8$  および  $R_9$  は脂肪族、芳香族または複素環基を表わす。

$R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_{10}$ は水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、アルコキシ基またはアシルアミノ基を表わす。

$R_9'$ は水素原子または $R_9$ と同義である。 $r$ は0または1を表わす。

$R_{13}$ はフェニル基を表わす。

$R_{11}$ はアシル基または $R_{13}$ と同義である。

$R_{12}$ は水素原子、脂肪族もしくは芳香族のアシル基、脂肪族もしくは芳香族スルホニル基を表わ

## 特開平1-106055(6)

す。

$R_{14}$ は水素原子または置換基を表わす。

$Za$ および $Zb$ はメチン、置換メチン、 $-N=$ または $-NH-$ を表わす。

$Q$ は置換された $N$ -フェニルカルバモイル基を表わす。

$Y_1$ 、 $Y_2$ 、 $Y_3$ 、 $Y_4$ および $Y_5$ は水素原子又は離脱基を表わす。

一般式(Ⅲ)および一般式(Ⅳ)において $R_6$ と $R_7$ および $R_9$ と $R_{10}$ がそれぞれ5、6または7員環を形成していてもよい。

上記の一般式(Ⅲ)～(Ⅶ)上の置換基はさらに置換基を有していてもよく、そのような置換されていてもよい置換基としてはアルキル基、アリール基、複素環基、アルコキシ基(例えば、メトキシ、2-メトキシエトキシ、テトラデシルオキシ、アリールオキシ基(例えば、2、4-ジ-*tert*-アミルフェノキシ、2-クロロフェノキシ、4-シアノフェノキシ、4-ブタンスルホンアミドフェノキシ)、アシル基(例えば、アセ

ていてもよい。

さらに $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ または $Y_1$ ； $R_8$ 、 $R_9$ 、 $R_{10}$ または $Y_2$ ； $R_{11}$ 、 $R_{12}$ 、 $R_{13}$ または $Y_3$ ； $R_{14}$ 、 $Za$ および $Zb$ 上の置換基または $Y_4$ 、 $Q$ または $Y_5$ で2量体以上の多量体を形成していてもよい。

本明細書において特に断わらない場合、脂肪族基(アルキル基、アルコキシ基、アルケニル基など)の炭素数は好ましくは1～22であり、芳香族基(アリール基、アリールオキシ基など)の炭素数は好ましくは5～16である。

$Z$ には該当しない場合における一般式(Ⅲ)～一般式(Ⅶ)の各基を詳細に説明する。

一般式(Ⅲ)～一般式(Ⅶ)における $Y_1$ 、 $Y_2$ 、 $Y_3$ 、 $Y_4$ および $Y_5$ が離脱基を表わすとき、該離脱基は酸素、窒素、イオウもしくは炭素原子を介してカップリング活性炭素と、脂肪族基、芳香族基、複素環基、脂肪族・芳香族もしくは複素環スルホニル基、脂肪族・芳香族もしくは複素環カルボニル基とを結合するような基、ハロ

チル、ベンゾイル)、エステル基(例えばエトキシカルボニル、2、4-ジ-*tert*-アミルフェノキシカルボニル、アセトキシ、ベンゾイルオキシ、ブトキシスルホニル、トルエンスルホニルオキシ)、アミド基(例えば、アセチルアミノ、ブタンスルホンアミド、ドデシルベンゼンスルホンアミド、ジプロピルスルファモイルアミノ)、カルバモイル基(例えば、ジメチルカルバモイル、エチルカルバモイル)、スルファモイル基(例えば、ブチルスルファモイル)、イミド基(例えば、サクシンイミド、ヒダントイニル)、ウレイド基(例えば、フェニルウレイド、ジメチルウレイド)、スルホニル基(例えば、メタンスルホニル、カルボキシメタンスルホニル、フェニルスルホニル)、脂肪族もしくは芳香族チオ基(例えば、ブチルチオ、フェニルチオ)、ヒドロキシル基、シアノ基、カルボキシル基、ニトロ基、スルホ基、ハロゲン原子などの中から選ばれた基が挙げられる。なおこのような置換基を2個以上もつ場合には、互いに同じであっても異なっ

ゲン原子、芳香族アゾ基などであり、これらの離脱基に含まれる脂肪族、芳香族もしくは複素環基は、 $R_5$ で許容される置換基で置換されていてもよく、これらの置換基が2つ以上のときは同一でも異なっているとしてもよく、これらの置換基がさらに $R_5$ に許容される置換基を有していてもよい。

カップリング離脱基の具体例を挙げると、ハロゲン原子(例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子)、アルコキシ基(例えばエトキシ、ドデシルオキシ、メトキシエチルカルバモイルメトキシ、カルボキシプロピルオキシ、メチルスルホニルエトキシ)、アリールオキシ基(例えば4-クロロフェノキシ、4-メトキシフェノキシ、4-カルボキシフェノキシ)、アシルオキシ基(例えばアセトキシ、テトラデカノイルオキシ、ベンゾイルオキシ)、脂肪族もしくは芳香族スルホニルオキシ基(例えばメタンスルホニルオキシ、トルエンスルホニルオキシ)、アシルアミノ基(例えばジクロルアセチルアミノ、ヘプタフルオロブチルアミノ)、脂肪族もしくは芳香族スルホンアミ





## 特開平1-106055 (8)

は置換アリールオキシ置換のアルキル基であり、 $R_{10}$ は好ましくは水素原子である。

一般式(Ⅲ)および(Ⅳ)においては好ましい $Y_1$ および $Y_2$ はそれぞれ、水素原子、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、スルホンアミド基である。

一般式(Ⅲ)において $Y_1$ はハロゲン原子であることが好ましく、塩素原子、フッ素原子が特に好ましい。

一般式(Ⅳ)において $r=0$ の場合、 $Y_2$ はハロゲン原子であることがさらに好ましく、塩素原子、フッ素原子が特に好ましい。

一般式(Ⅴ)の置換基について説明する。 $R_{11}$ はアシル基または置換もしくは無置換のフェニル基を表わす。

$R_{11}$ について詳細に説明すると、 $R_{11}$ のアシル基としては脂肪族アシル基、芳香族アシル基、ヘテロ環アシル基等が挙げられ、これらは $R_5$ で述べた置換してもよい置換基で置換されてもよい。

子)、アルコキシ基(例えば、メトキシ、エトキシ、ドデシルオキシ、メトキシエチルカルバモイルメトキシ、メチルスルホニルエトキシ)、アリールオキシ基(例えば、フェノキシ、4-メチルフェノキシ、4-メトキシフェノキシ、4-tert-ブチルフェノキシ、4-カルボエトキシフェノキシ、4-シアノフェノキシ、2,4-ジクロロフェノキシ)、アシルオキシ基(例えば、アセトキシ、テトラデカノイルオキシ)、アミド基(例えば、ジクロロアセトアミド、ベンゼンスルホニルアミド、トリフルオロアセトアミド)、イミド基(例えば、コハク酸イミド、フタルイミド、5,5-ジメチル-2,4-ジオキソオキサゾリジニル、1-ベンジル-5-エトキシヒダントニル)、窒素ヘテロ環基(例えば、ピラゾール、4-クロロピラゾール、3,5-ジメチル-1,2,4-トリアゾール-2-イル、イミダゾール、3-クロロ-1,2,4-トリアゾール-2-イル)、アルキルチオ基(例えば、エチルチオ、ドデシルチオ、1-エトキシカルボニルドデ

$R_{11}$ の置換もしくは無置換のフェニル基における置換基は $R_5$ で述べた置換してもよい置換基のいずれであってもよい。さらにフェニル基上の置換基の数は1~5の任意の数をとることができ、それぞれの置換基は同一であっても異なってもよい。

$R_{11}$ は特に好ましくは、置換フェニル基を表わす。

$R_{12}$ は水素原子、脂肪族もしくは芳香族のアシル基、脂肪族もしくは芳香族のスルホニル基を表わし、このうち $R_{12}$ が置換可能な置換基の場合には $R_5$ で述べた置換してもよい置換基で置換されていてもよい。

$R_{12}$ は特に好ましくは水素原子を表わす。

$R_{13}$ は置換もしくは無置換のフェニル基を表わし、これらは $R_{11}$ の置換もしくは無置換のフェニル基と同義である。

一般式(Ⅴ)の $Y_3$ はそれぞれ水素原子またはカップリング離脱基を表わすが、その例を挙げると、ハロゲン原子(例えば、フッ素原子、塩素原

子)、3-フェノキシプロピルチオ、2-(2,4-ジ-tert-アミルフェノキシ)エトキシ)、アリールチオ基(例えば、フェニルチオ、2-ブトキシ-5-tert-オクチルフェニルチオ、4-ドデシルオキシフェニルチオ、2-(2-エトキシエトキシ)-5-tert-オクチルフェニルチオ、3-ペンタデシルフェニルチオ、3-オクチルオキシフェニルチオ、3-(N,N-ジドデシルカルバモイル)フェニルチオ、2-オクチルオキソ-5-クロロフェニルチオ)、ヘテロ環チオ基(例えば、1-フェニルテトラゾール-5-チオ、1-エチルテトラゾール-5-チオ、1-ドデシル-1,2,4-トリアゾール-5-チオ)を表わす。

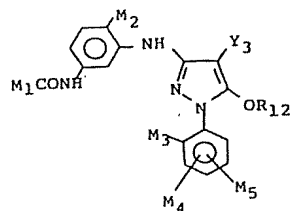
これらの離脱基のうち好ましいものは、水素原子、アリールチオ基、アルキルチオ基、および窒素ヘテロ環基で離脱する基であり、特に好ましいものはアリールチオ基および窒素ヘテロ環基である。

一般式(Ⅴ)で表わされるマゼンタカブラー

## 特開平1-106055 (9)

のうち、特に好ましいカブラーは下記一般式 (V<sub>A</sub>)で表わされる。

一般式 (V<sub>A</sub>)



一般式 (V<sub>A</sub>)においてM<sub>1</sub>は炭素数5～29、好ましくは7～23の直鎖もしくは分岐または環状アルキル基(例えばヘプチル、ノニル、ウンデシル、トリデシル、ヘプタデシル、2-エチルヘキシル、2-ヘキシルドデシル、4-ヘキシルシクロヘキシル、3-ペンタデシルシクロヘキシル、ノルボルニル、7,7-ジアルキルノルボルニル等)を表わす。

M<sub>2</sub>は炭素数1～18のアルコキシ基またはハロゲン原子(例えば、フッ素、塩素、臭素)を表わし、好ましくはハロゲン原子を表わす。

3-(3-ペンタデシルフェノキシ)プロピル、3-(4-(2-[4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ]ドデカンアミド)フェニル)プロピル、2-エトキシトリデシル、シクロペンチル、3-(2,4-ジ-*tert*-アミルフェノキシ)プロピルが挙げられ、アリール基としては、例えばフェニル、4-*tert*-ブチルフェニル、2,4-ジ-*tert*-アミルフェニル、4-テトラデカンアミドフェニルが挙げられ、ヘテロ環基としては、例えば2-フリル、2-チエニル、2-ピリミジル、2-ベンゾチアゾイルが挙げられる。

R<sub>14</sub>はその他に、シアノ基、アルコキシ基(例えばメトキシ、エトキシ、2-メトキシエトキシ、2-ドデシルエトキシ)、アリールオキシ基(例えばフェノキシ、2-メチルフェノキシ、4-*tert*-ブチルフェノキシ)、アシルアミノ基(例えばアセトアミド、ベンズアミド、テトラデカンアミド、 $\alpha$ -(2,4-ジ-*tert*-アミルフェノキシ)ブチルアミド、 $\delta$ -(3-*tert*-ブチル-4-

M<sub>3</sub>はハロゲン原子(例えば、フッ素、塩素、臭素)、アルキル基またはアルコキシ基を、M<sub>4</sub>およびM<sub>5</sub>は同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、アラルコキシカルボニル基、カルボキシ基、シアノ基、ニトロ基またはアシルアミノ基を表わし、好ましくはハロゲン原子を表わす。

一般式(VI)の置換基について説明する。R<sub>14</sub>は水素原子および置換基を表わす。R<sub>14</sub>について詳細に説明するとR<sub>14</sub>は水素原子、脂肪族基(例えば、直鎖脂肪族、アラルキル、アルキニル、シクロアルキル、シクロアルケニル)、アリール基(例えばフェニル、ナフチル)、ヘテロ環基(例えば2-フリル、2-チエニル、2-ピリミジニル、2-ベンゾチアゾイル)を表わし、これらはさらにR<sub>5</sub>で述べた置換してもよい置換基で置換されていてもよく、脂肪族基としては、例えばメチル、プロピル、*tert*-ブチル、トリフルオロメチル、トリデシル、2-メタンスルホニルエチル、

ヒドロキシフェノキシ)ブチルアミド、 $\alpha$ -[4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ]デカンアミド)、アニリノ基(例えばフェニルアミノ、2-クロロアニリノ、2-クロロ-5-テトラデカンアミドアニリノ、2-クロロ-5-ドデシルオキシカルボニルアニリノ、N-アセチルアニリノ、2-クロロ-5-[ $\alpha$ -(3-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェノキシ)ドデカンアミド]アニリノ)、ウレイド基(例えばフェニルウレイド、メチルウレイド、N,N-ジブチルウレイド)、スルファモイルアミノ基(例えば、N,N-ジプロピルスルファモイルアミノ、N-メチル-N-デシルスルファモイルアミノ)、アルキルチオ基(例えばメチルチオ、オクチルチオ、テトラデシルチオ、2-フェノキシエチルチオ、3-フェノキシプロピルチオ、3-(4-*tert*-ブチルフェノキシ)プロピルチオ)、アリールチオ基(例えばフェニルチオ、2-ブトキシ-5-*tert*-オクチルフェニルチオ、3-ペンタデシルフェニルチオ、2-カルボキシルフェ

# 特開平1-106055 (10)

ニルチオ、4-テトラデカンアミドフェニルチオ)、アルコキシカルボニルアミノ基(例えばメトキシカルボニルアミノ、テトラデシルオキシカルボニルアミノ)、スルホンアミド基(例えばメタンスルホンアミド、ヘキサデカンスルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド、p-トルエンスルホンアミド、オクタデカンスルホンアミド、2-メトキシ-5-ブチルベンゼンスルホンアミド)、カルバモイル基(例えばN-エチルカルバモイル、N、N-ジブチルカルバモイル、N-(2-ドデシルオキシエチル)カルバモイル、N-メチル-N-ドデシルカルバモイル、N-(3-(2,4-ジ-メ-アミルフェノキシ)プロピル)カルバモイル)、スルファモイル基(N-エチルスルファモイル、N、N-ジブチルスルファモイル、N-(2-ドデシルオキシエチル)スルファモイル、N-エチル-N-ドデシルスルファモイル、N、N-ジエチルスルファモイル)、スルホニル基(メタンスルホニル、オクタンスルホニル、ベンゼンスルホニル、トルエンス

ニル、オクチルオキシホスホニル、フェニルホスホニル)、アリールオキシカルボニル基(例えばフェノキシカルボニル)、アシル基(例えばアセチル、3-フェニルプロパノイル、ベンゾイル、4-ドデシルオキシベンゾイル)をも表わす。

R<sub>14</sub>が表わすこれらの基のうち、好ましい基として脂肪族基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニルアミノ基、カルバモイルアミノ基を挙げることができ、さらに好ましくは脂肪族基、アルコキシ基、アリールオキシ基である。

一般式(VI)のY<sub>4</sub>はそれぞれ水素原子またはカップリング離脱基を表わすがその例は一般式(V)のY<sub>3</sub>の例と同義である。

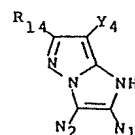
これらの離脱基のうち好ましいものはハロゲン原子およびメルカプト基で離脱する基であり、特に好ましいものはフルオロ基、クロル基、ブロム基、アリールチオ基である。

一般式(VI)のZ<sub>a</sub>、Z<sub>b</sub>はメチン、置換メ

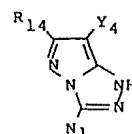
ルホニル)、アルコキシカルボニル基(メトキシカルボニル、ブチルオキシカルボニル、ドデシルオキシカルボニル、オクタデシルオキシカルボニル)、ヘテロ環オキシ基(例えば、1-フェニルテトラゾール-5-オキシ、2-テトラヒドロピラニルオキシ)、アシルオキシ基(例えばアセトキシ)、カルバモイルオキシ基(例えばN-メチルカルバモイルオキシ、N-フェニルカルバモイルオキシ)、シリルオキシ基(例えばトリメチルシリルオキシ、ジブチルメチルシリルオキシ)、アリールオキシカルボニルアミノ基(例えばフェノキシカルボニルアミノ)、イミド基(例えばN-スクシンイミド、N-フタルイミド、3-オクタデシルスクシンイミド)、ヘテロ環チオ基(例えば、ベンゾチアゾリルチオ、2,4-ジフェノキシ-1,3,5-トリアゾール-6-チオ、2-ビリジル)、スルフィニル基(例えばドデカンスルフィニル、3-ペンタデシルフェニルスルフィニル、3-フェノキシプロピルスルフィニル)、ホスホニル基(例えば、フェノキシホスホ

チン-N=または-NH-基を表わす。一般式(VI)のマゼンタカラーのうち特に好ましいカラーは下記一般式(VI<sub>A</sub>)から(VI<sub>D</sub>)で表わされる。

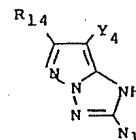
一般式(VI<sub>A</sub>)



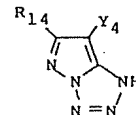
一般式(VI<sub>C</sub>)



一般式(VI<sub>B</sub>)



一般式(VI<sub>D</sub>)



## 特開平1-106055 (11)

これらのうち特に好ましいカブラーは (VI<sub>B</sub>) および (VI<sub>C</sub>) である。一般式 (VI<sub>A</sub>) において N<sub>1</sub>、N<sub>2</sub> は互いに同じでも異なってもよい。一般式 (VI<sub>A</sub>) から (VI<sub>C</sub>) における N<sub>1</sub> および N<sub>2</sub> はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、スルホニルオキシ基、アシルアミノ基、アニリノ基、ウレイド基、イミド基、スルファモイルアミノ基、カルバモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、アシル基、スルファモイル基、スルホニル基、スルフィニル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基を表わす。R<sub>14</sub>、N<sub>1</sub>、N<sub>2</sub> または Y<sub>4</sub> は2価の基となりビス体を形成してもよい。

ノイルオキシ)、カルバモイルオキシ基(例えば、N-フェニルカルバモイルオキシ、N-エチルカルバモイルオキシ)、シリルオキシ基(例えば、トリメチルシリルオキシ)、スルホニルオキシ基(例えば、ドデシルスルホニルオキシ)、アシルアミノ基(例えば、アセトアミド、ベンズアミド、テトラデカンアミド、 $\alpha$ -(2,4-ジ-*tert*-ブチルフェノキシ)ブチルアミド、 $\gamma$ -(3-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェノキシ)ブチルアミド、 $\alpha$ -(4-(4-ヒドロキシフェニル)スルホニル)フェノキシ)デカンアミド)、アニリノ基(例えば、フェニルアミノ、2-クロロアニリノ、2-クロロ-5-テトラデカンアミドアニリノ、2-クロロ-5-ドデシルオキシカルボニルアニリノ、N-アセチルアニリノ、2-クロロ-5-( $\alpha$ -(3-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェノキシ)ドデカンアミド)アニリノ)、ウレイド基(例えば、フェニルウレイド、メチルウレイド、N,N-ジブチルウレイド)、イミド基(例えば、N-スクシンイミド、3-ベンジルヒ

さらに詳しくは R<sub>14</sub>、N<sub>1</sub> 及び N<sub>2</sub> はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子(例えば、塩素原子、臭素原子)、アルキル基(例えば、メチル、プロピル、*tert*-ブチル、トリフルオロメチル、トリデシル、3-(2,4-ジ-*tert*-アミルフェノキシ)プロピル、アリル、2-ドデシルオキシエチル、3-フェノキシプロピル、2-ヘキシルスルホニルエチル、シクロペンチル、ベンジル)、アリール基(例えばフェニル、4-*tert*-ブチルフェニル、2,4-ジ-*tert*-アミルフェニル、4-テトラデカンアミドフェニル)、ヘテロ環基(例えば、2-フリル、2-チエニル、2-ピリミジニル、2-ベンゾチアゾリル)、シアノ基、アルコキシ基(例えば、メトキシ、エトキシ、2-メトキシエトキシ、2-ドデシルオキシエトキシ、2-メタンスルホニルエトキシ)、アリールオキシ(例えば、フェノキシ、2-メチルフェノキシ、4-*tert*-ブチルフェノキシ)、ヘテロ環オキシ基(例えば、2-ベンズイミダゾリルオキシ)、アシルオキシ基(例えば、アセトキシ、ヘキサデカ

ダントイニル、4-(2-エチルヘキサノイルアミノ)フタルイミド)、スルファモイルアミノ基(例えば、N,N-ジプロピルスルファモイルアミノ、N-メチル-N-デシルスルファモイルアミノ)、アルキルチオ基(例えば、メチルチオ、オクチルチオ、テトラデシルチオ、2-フェノキシエチルチオ、3-フェノキシプロピルチオ、3-(4-*tert*-ブチルフェノキシ)プロピルチオ)、アリールチオ基(例えば、フェニルチオ、2-ブトキシ-5-*tert*-オクチルフェニルチオ、3-ペンタデシルフェニルチオ、2-カルボキシフェニルチオ、4-テトラデカンアミドフェニルチオ)、ヘテロ環チオ基(例えば、2-ベンゾチアゾリルチオ)、アルコキシカルボニルアミノ基(例えば、メトキシカルボニルアミノ、テトラデシルオキシカルボニルアミノ)、アリールオキシカルボニルアミノ基(例えば、フェノキシカルボニルアミノ、2,4-ジ-*tert*-ブチルフェノキシカルボニルアミノ)、スルホンアミド基(例えば、メタンスルホンアミド、ヘキサデカン

## 特開平1-106055 (12)

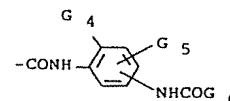
スルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド、*p*-トルエンスルホンアミド、オクタデカンスルホンアミド、2-メチルオキシ-5-*tert*-ブチルベンゼンスルホンアミド)、カルバモイル基(例えば、*N*-エチルカルバモイル、*N*、*N*-ジブチルカルバモイル、*N*-(2-ドデシルオキシエチル)カルバモイル、*N*-メチル-*N*-ドデシルカルバモイル、*N*-(3-(2, 4-ジ-*tert*-アミルフェノキシ)プロピル)カルバモイル)、アシル基(例えば、アセチル、(2, 4-ジ-*tert*-アミルフェノキシ)アセチル、ベンゾイル)、スルファモイル基(例えば、*N*-エチルスルファモイル、*N*、*N*-ジプロピルスルファモイル、*N*-(2-ドデシルオキシエチル)スルファモイル、*N*-エチル-*N*-ドデシルスルファモイル、*N*、*N*-ジエチルスルファモイル)、スルホニル基(例えば、メタンスルホニル、オクタンスルホニル、ベンゼンスルホニル、トルエンスルホニル)、スルフィニル基(例えば、オクタンスルフィニル、ドデシルスルフィニル、フェニルスルフィニル)、アルコキシカルボニル(例えば、メトキシカルボニル、ブチルオキシカルボニル、ドデシルカルボニル、オクタデシルカルボニル)、アリールオキシカルボニル基(例えば、フェニルオキシカルボニル、3-ベンタデシルオキシカルボニル)を表わす。

$N_1$ 、 $N_2$  が表わすこれらの基のうち特に好ましいものとして、アルキル基、アリール基を挙げることができる。

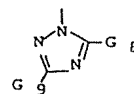
一般式(Ⅶ)において、*N*-フェニルカルバモイル基 $Q$ のフェニル基の置換基は、前記 $R_5$ に対して許容される置換基の群から任意に選択することができ、2つ以上の置換基があるときは同じでも異なっているもよい。

好ましい $Q$ は下記一般式(Ⅶ<sub>A</sub>)が挙げられる。

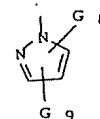
一般式(Ⅶ<sub>A</sub>)



一般式(Ⅶ<sub>C</sub>)



一般式(Ⅶ<sub>D</sub>)



(式中、 $G_4$  はハロゲン原子又はアルコキシ基を表わし、 $G_5$  は水素原子、ハロゲン原子又は置換基を有しているもよいアルコキシ基を表わす。 $G_6$  は置換基を有しているもよいアルキル基を表わす。)

一般式(Ⅶ<sub>A</sub>)における $G_5$  および $G_6$  の置換基としては、例えばアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アミノ基、ジアルキルアミノ基、ヘテロ環基(例えば*N*-モルホリノ、*N*-ピペリジノ、2-フリル)、ハロゲン原子、ニトロ基、ヒドロキシ基、カルボキシル基、スルホ基、アルコキシカルボニル基などが代表的なものとして挙げられる。

好ましい離脱基 $Y_5$  は、下記(Ⅶ<sub>B</sub>)から(Ⅶ<sub>II</sub>)に至る一般式で表わされる基を含む。

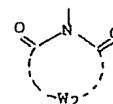
一般式(Ⅶ<sub>B</sub>)



$G_7$  は置換されていてもよいアリール基又は複素環基を表わす。

$G_8$ 、 $G_9$  は各々水素原子、ハロゲン原子、カルボン酸エステル、アミノ基、アルキル基、アルキルチオ基、アルコキシ基、アルキルスルホニル基、アルキルスルフィニル基、カルボン酸基、スルホン酸基、無置換もしくは置換の、フェニル基または複素環を表わし、これらの基は同じでも異なってもよい。

一般式(Ⅶ<sub>E</sub>)



$W_2$  は式中の $O=C-N-C=O$ と共に4員環、5員環

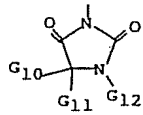
もしくは6員環を形成するのに要する非金属原子

# 特開平1-106055 (13)

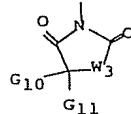
を表わす。

一般式 (VII<sub>E</sub>) のなかで好ましくは (VII<sub>F</sub>) ~ (VII<sub>H</sub>) が挙げられる。

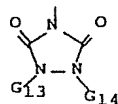
一般式 (VII<sub>F</sub>)



一般式 (VII<sub>G</sub>)

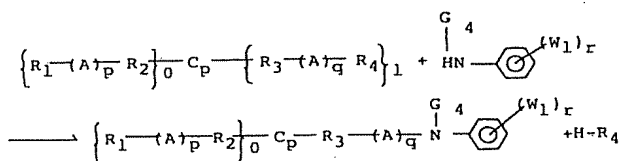


一般式 (VII<sub>H</sub>)



式中、G<sub>10</sub>、G<sub>11</sub> は各々水素原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ

反応式 (2)



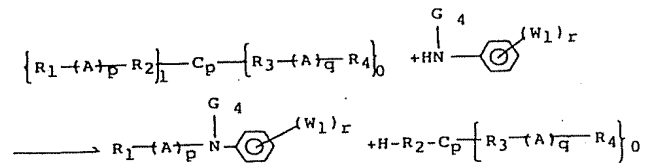
式中、 $\begin{array}{c} G^4 \\ | \\ H - N - \text{C}_6\text{H}_4 - (W_1)_n \end{array}$  は芳香族アミン系発色現像薬の一般式を示す。

現像処理後に感材中に残存する芳香族アミン現像薬と反応する一般式 (I) で示されるカプラーのうち、好ましいものは特願昭61-183919号記載の方法で測定したp-アニシジンとの2次反応速度定数k<sub>2</sub> (80℃) が1.0ℓ/mol・sec ~ 1×10<sup>-5</sup>ℓ/mol・secの範囲であるカプラーであり、さらに好ましくはk<sub>2</sub> (80℃) が1×10<sup>-2</sup>ℓ/mol・sec ~ 1×10<sup>-5</sup>ℓ/mol・secの範囲であるカプラーである。一般にk<sub>2</sub>が大きすぎると、カプラー自体が不安定となり、ゼラチンや水と反応して分解して

基またはヒドロキシ基を表わし、G<sub>12</sub>、G<sub>13</sub>およびG<sub>14</sub>は各々水素原子、アルキル基、アリール基、アラルキル基、またはアシル基を表わし、W<sub>3</sub>は酸素またはイオウ原子を表わす。

現像処理後に感材中に残存する芳香族アミン現像薬と本発明におけるカプラーが化学結合して不活性化する方式のうち、代表的なものは置換反応であり、これは一般式 (II) においてm=1、n=0の場合を例にとると反応式 (1) で、およびm=0、n=1の場合を例にとると反応式 (2) で表わすことができるが、これらに限定されるものではない。

反応式 (1)



しまう。一方k<sub>2</sub>が小さすぎると感材中に残存する芳香族アミン現像薬の副作用を防止することができない。

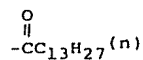
二次反応速度定数k<sub>2</sub>の測定は次のようにして行うことができる。

p-アニシジンと本発明のカプラーをリン酸トリノニルエステルに、各濃度が0.03モル/ℓになるよう溶解させる。次にこの混合溶液10mlを80℃の恒温槽で加熱し、反応を高速液体クロマトグラフィーで追跡し、二次反応速度定数を得る。

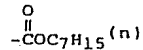
以下に一般式 (II) における{(A)<sub>1</sub>R<sub>1</sub>}で示される基の代表例を示すが、これらによって限定されるものではない。

## 特開平 1-106055 (14)

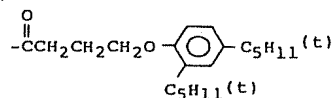
(II-1)



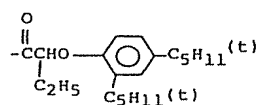
(II-2)



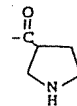
(II-3)



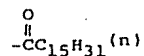
(II-4)



(II-5)



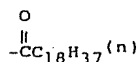
(II-6)



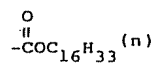
(II-7)



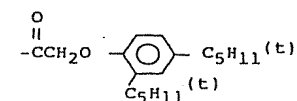
(II-8)



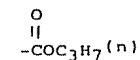
(II-9)



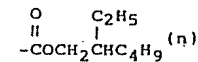
(II-10)



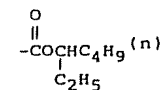
(II-11)



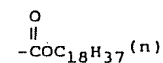
(II-12)



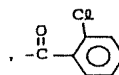
(II-13)



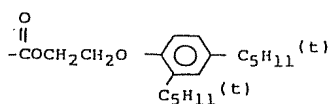
(II-14)



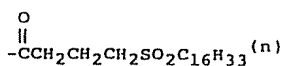
(II-15)



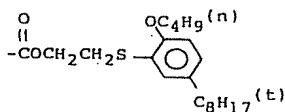
(II-16)



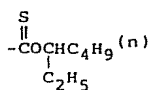
(II-17)



(II-18)

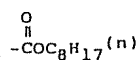


(II-19)

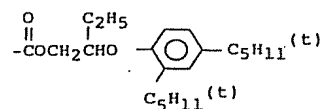


## 特開平1-106055 (15)

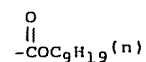
(II-20)



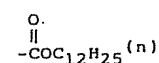
(II-21)



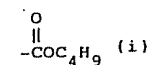
(II-22)



(II-23)



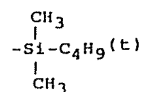
(II-24)



(II-30)

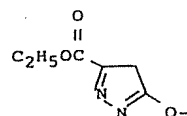


(II-31)

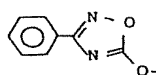


以下に一般式(II)における(—A—)R<sub>4</sub>で示される基の、R<sub>4</sub>の代表例を示すがこれらによって限定されるものではない。

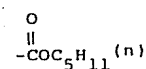
(II-32)



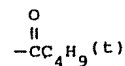
(II-33)



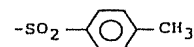
(II-25)



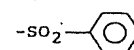
(II-26)



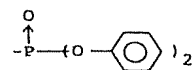
(II-27)



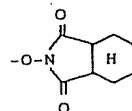
(II-28)



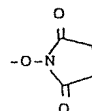
(II-29)



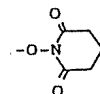
(II-34)



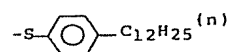
(II-35)



(II-36)



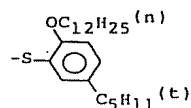
(II-37)



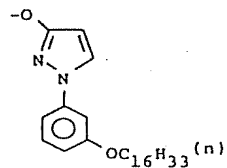


## 特開平1-106055 (16)

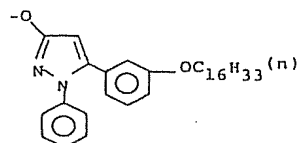
(II-38)



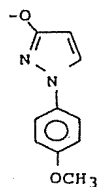
(II-39)



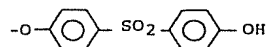
(II-40)



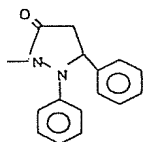
(II-41)



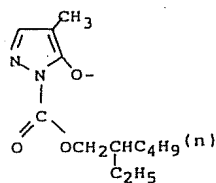
(II-46)



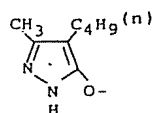
(II-47)



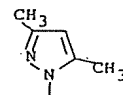
(II-48)



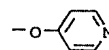
(II-49)



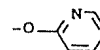
(II-42)



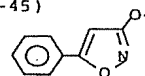
(II-43)



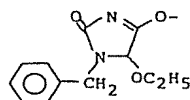
(II-44)



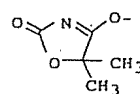
(II-45)



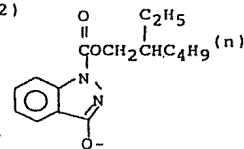
(II-50)



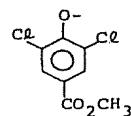
(II-51)



(II-52)

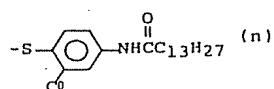


(II-53)

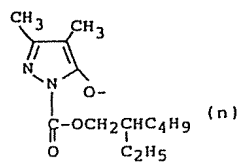


## 特開平1-106055 (17)

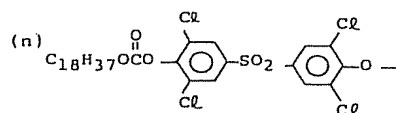
(II-54)



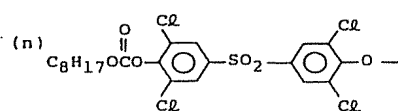
(II-55)



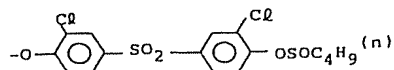
(II-56)



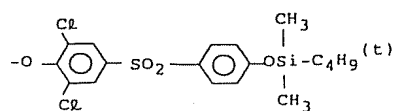
(II-57)



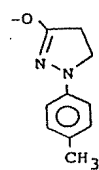
(II-62)



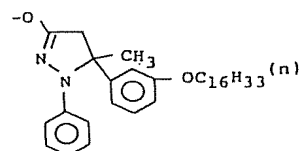
(II-63)



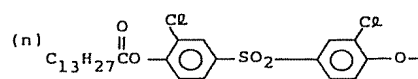
(II-64)



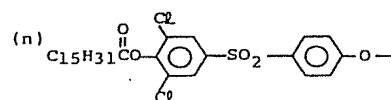
(II-65)



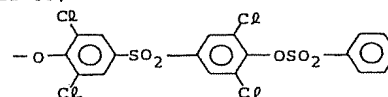
(II-58)



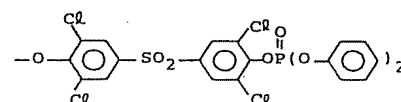
(II-59)



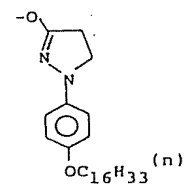
(II-60)



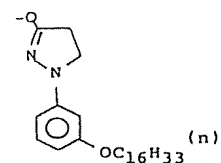
(II-61)



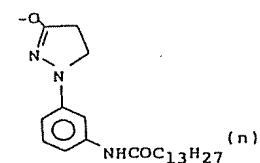
(II-66)



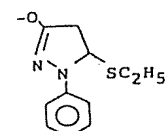
(II-67)



(II-68)

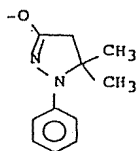


(II-69)

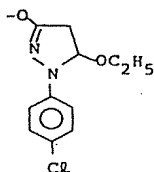


特開平1-106055 (18)

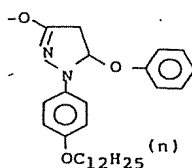
(II-70)



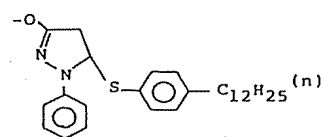
(II-71)



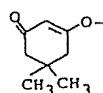
(II-72)



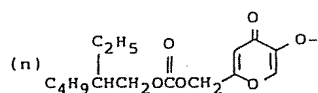
(II-73)



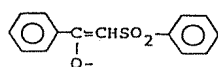
(II-78)



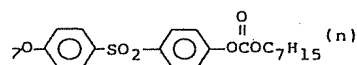
(II-79)



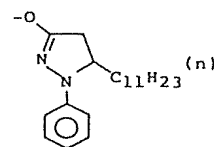
(II-80)



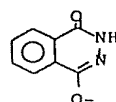
(II-81)



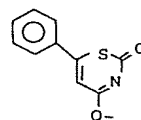
(II-74)



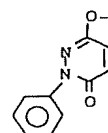
(II-75)



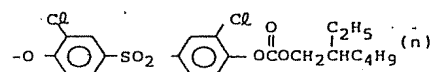
(II-76)



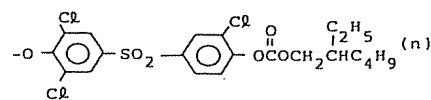
(II-77)



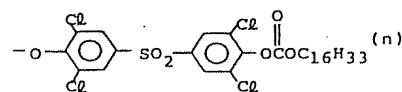
(II-82)



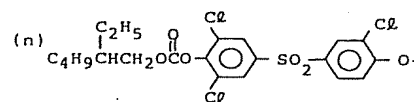
(II-83)



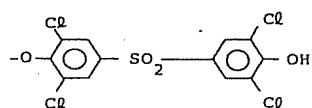
(II-84)



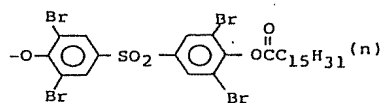
(II-85)



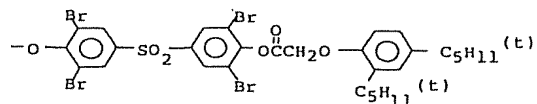
(II-86)



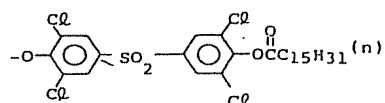
(II-87)



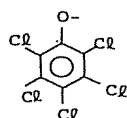
( II-88 )



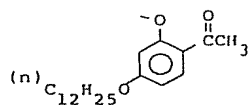
(II-89)



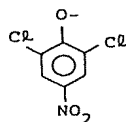
(II-94)



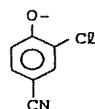
( II-95 )



( II-96 )



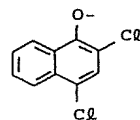
( II-97 )



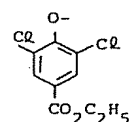
( II-90 )



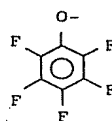
(II-91)



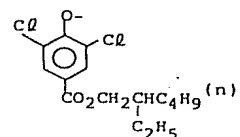
( II-92 )



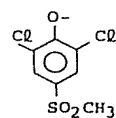
(II-93)



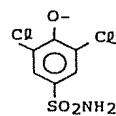
( II-98 )



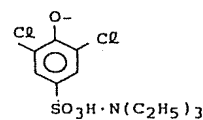
( II-99 )



( II-100 )

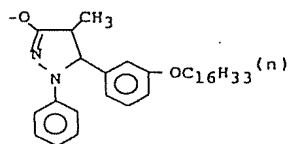


(II-101)

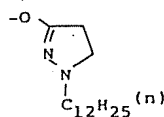


特開平 1-106055 (20)

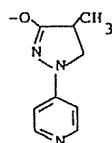
(II-102)



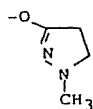
(II-103)



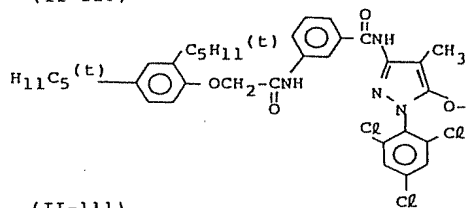
(II-104)



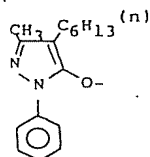
(II-105)



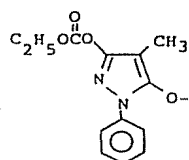
(II-110)



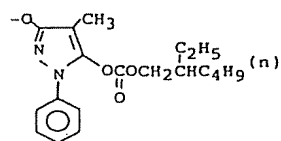
(II-111)



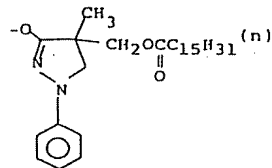
(II-112)



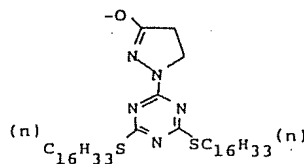
(II-113)



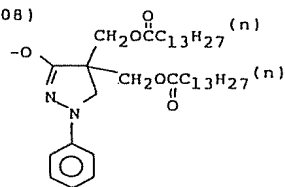
(II-106)



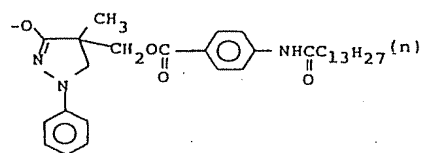
(II-107)



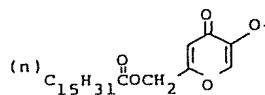
(II-108)



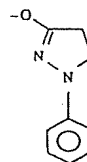
(II-109)



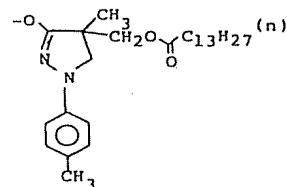
(II-114)



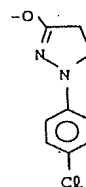
(II-115)



(II-116)

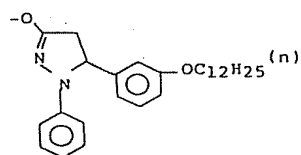


(II-117)

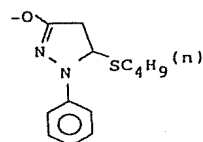


## 特開平1-106055 (21)

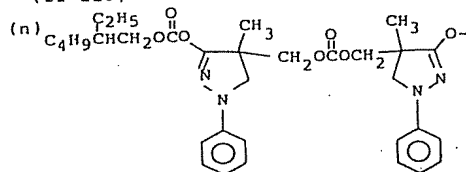
(II-118)



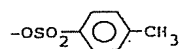
(II-119)



(II-120)



(II-127)



以下に一般式(II)における(←A→)R<sub>4</sub>で示される基の、R<sub>4</sub>の代表例を示すがこれらによって限定されるものではない。

(II-121)



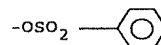
(II-122)



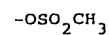
(II-123)



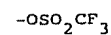
(II-124)



(II-125)

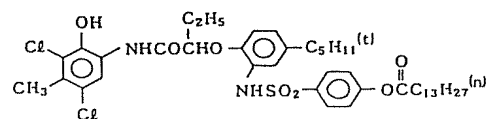


(II-126)

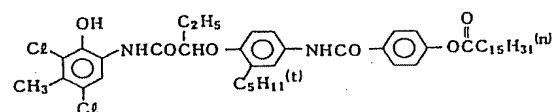


以下に一般式(III)で表わされるカブラーの具体例を示すが、これらによって限定されるものではない。

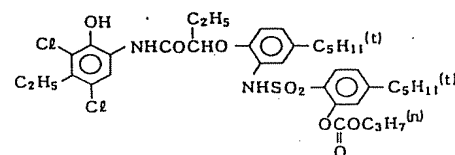
(III-1)



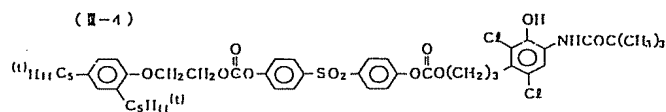
(III-2)



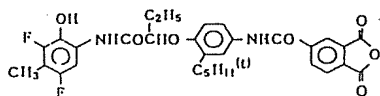
(III-3)



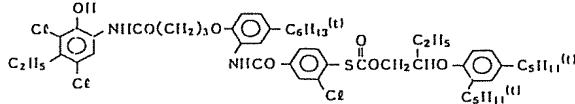
## 特開平1-106055 (22)



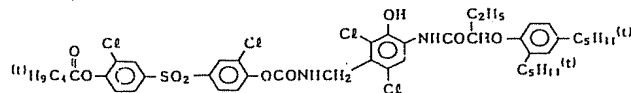
(Ⅱ-5)



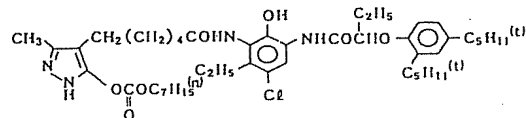
(Ⅱ-6)



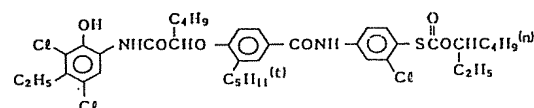
(Ⅱ-7)



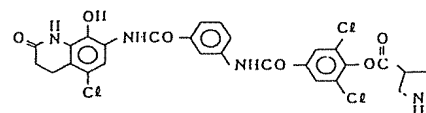
(Ⅱ-8)



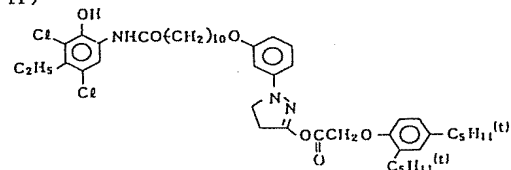
(Ⅱ-9)



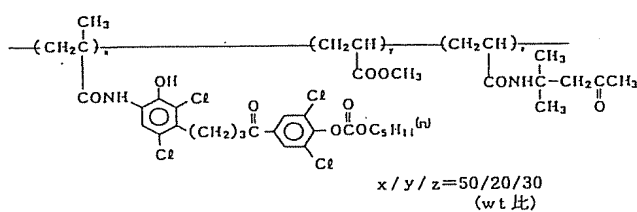
(Ⅱ-10)



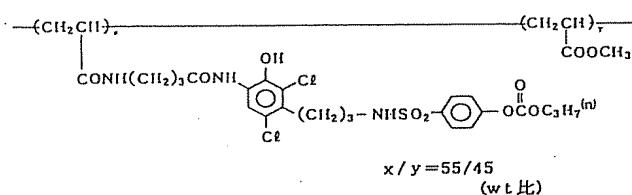
(Ⅱ-11)



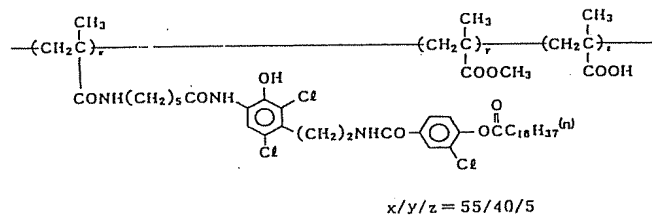
(Ⅱ-12)



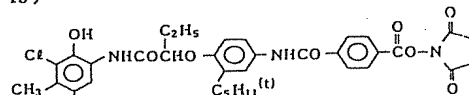
(Ⅱ-13)



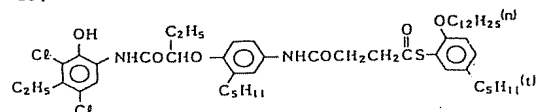
(Ⅱ-14)



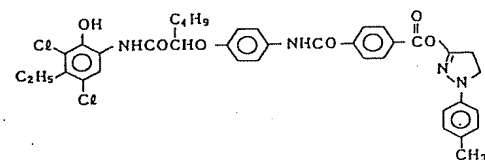
(Ⅱ-15)



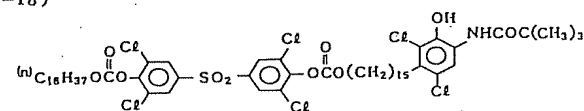
(Ⅱ-16)



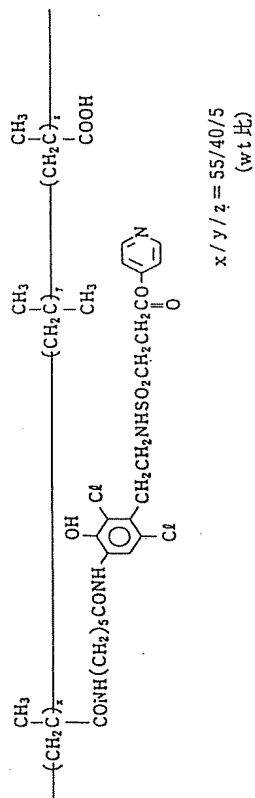
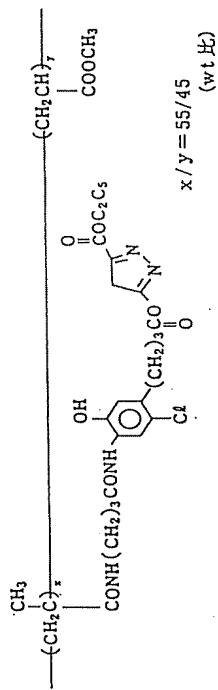
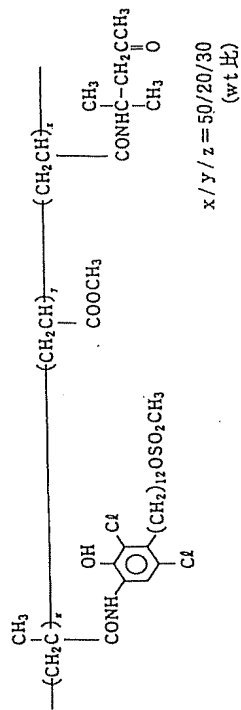
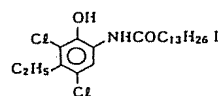
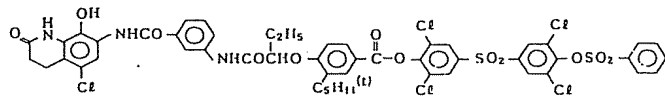
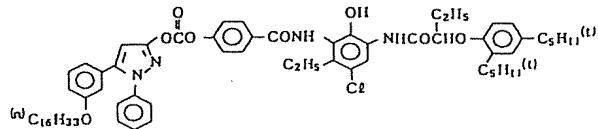
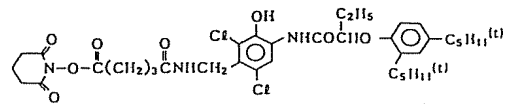
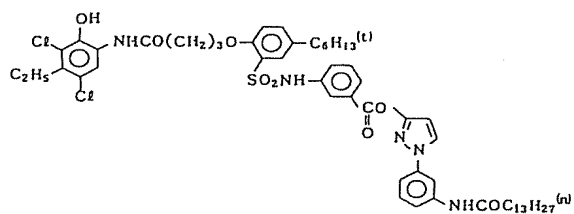
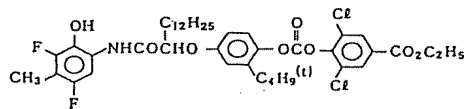
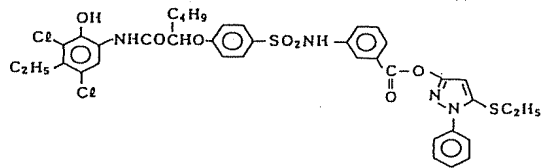
(Ⅱ-17)



(Ⅱ-18)



特開平1-106055 (23)

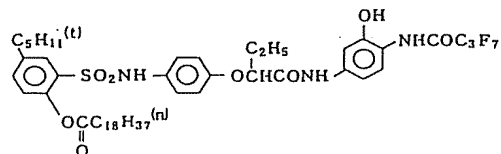




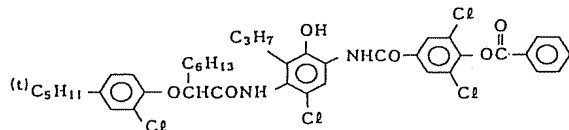
## 特開平 1-106055 (24)

以下に一般式 (IV) で表わされるカブラーの具体例を示すが、これらによって限定されるものではない。

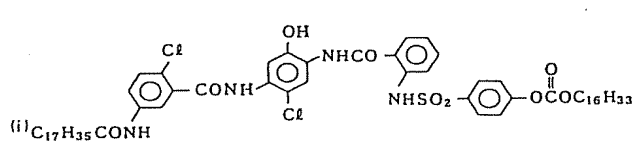
(IV-1)



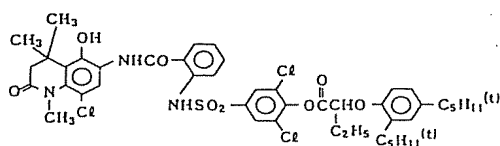
(IV-2)



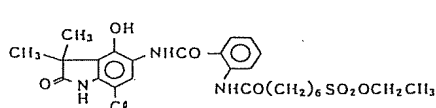
(IV-3)



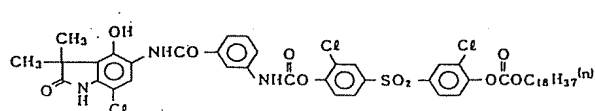
(IV-7b)



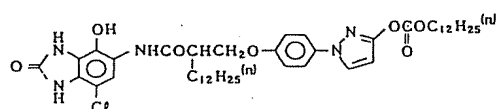
(IV-8)



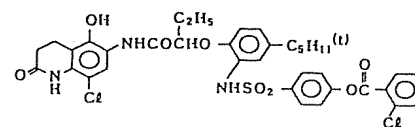
(IV-9)



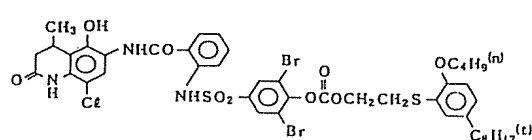
(IV-10)



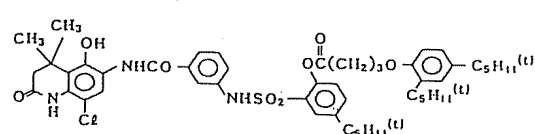
(IV-4)



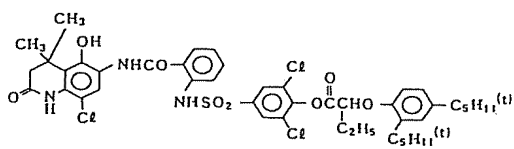
(IV-5)



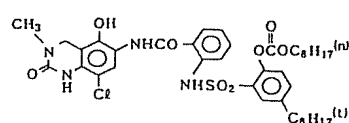
(IV-6)



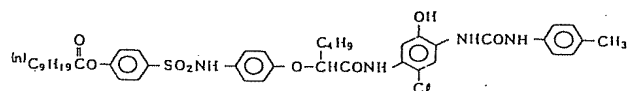
(IV-7a)



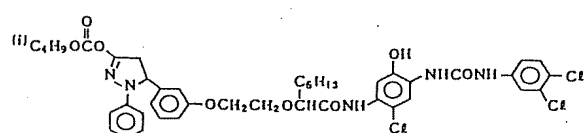
(IV-11)



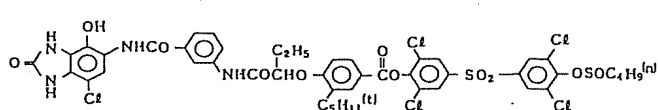
(IV-12)



(IV-13)

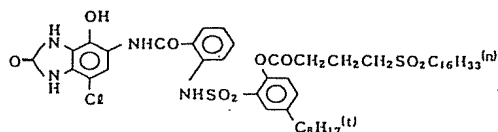


(IV-14)

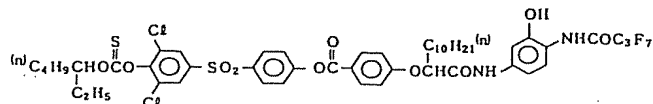


## 特開平1-106055 (25)

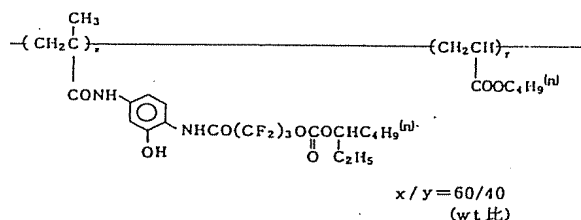
(IV-15)



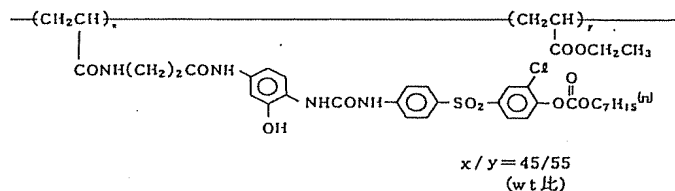
(IV-16)



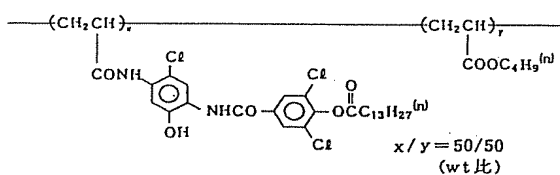
(IV-17)



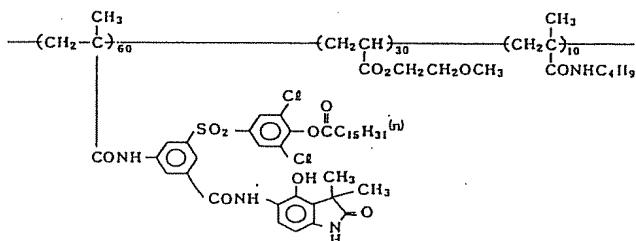
(IV-21)



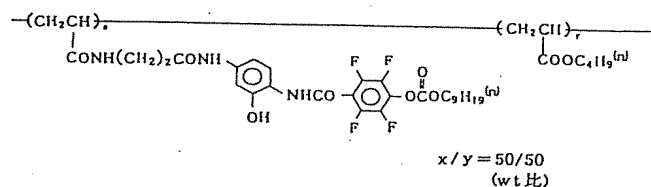
(IV-22)



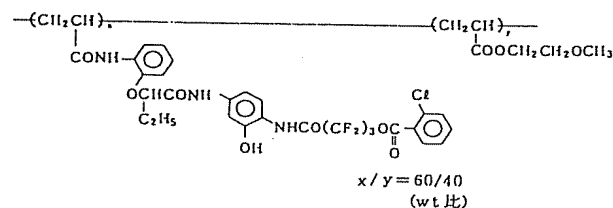
(IV-23)



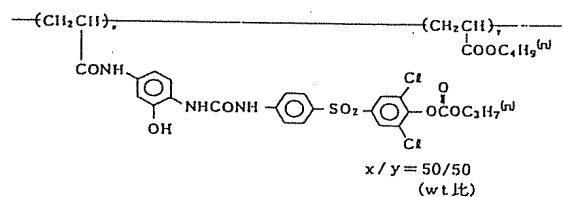
(IV-18)



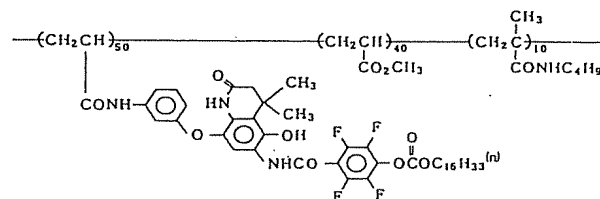
(IV-19)



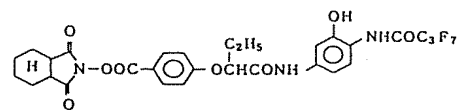
(IV-20)



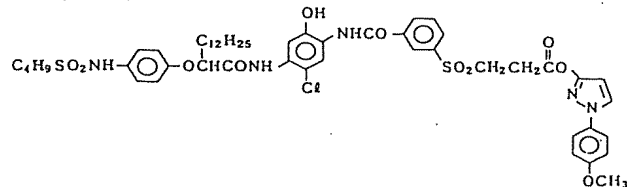
(IV-24)



(IV-25)

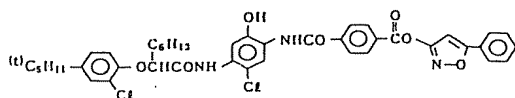


(IV-26)

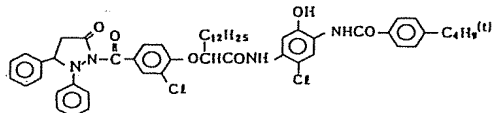


特開平1-106055 (26)

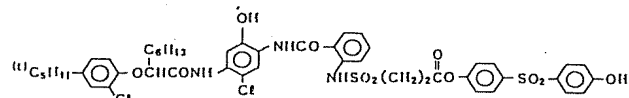
(N-27)



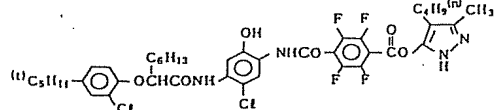
(N-28)



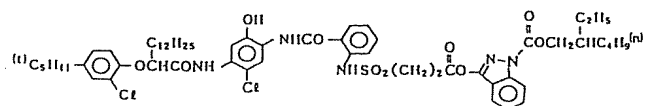
(N-29)



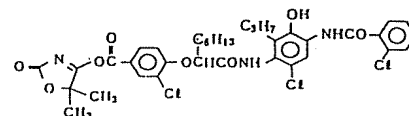
(N-30)



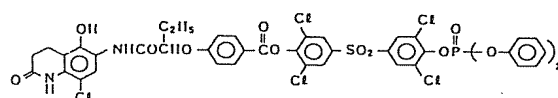
(N-31)



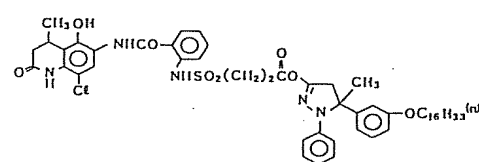
(N-32)



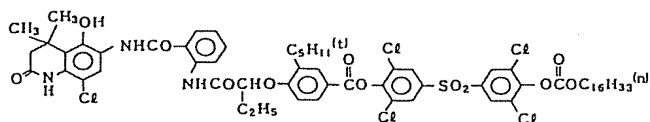
(N-33)



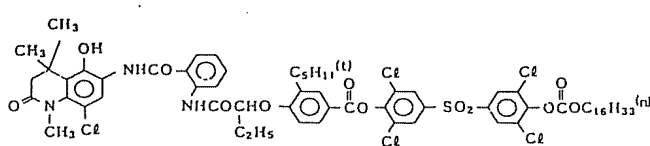
(N-34)



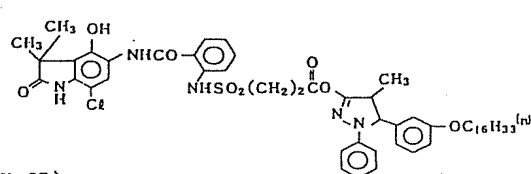
(NY-35a)



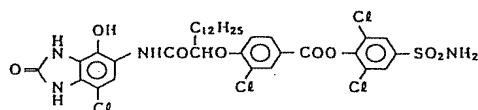
(NY-35b)



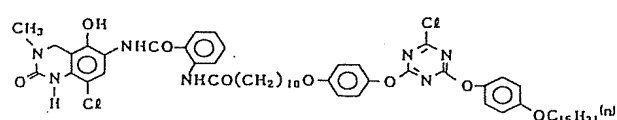
(N-36)



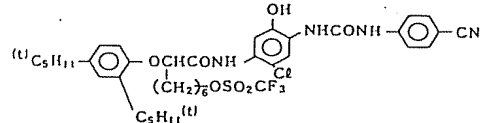
(N-37)



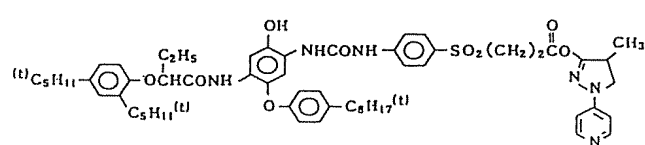
(Y-38)



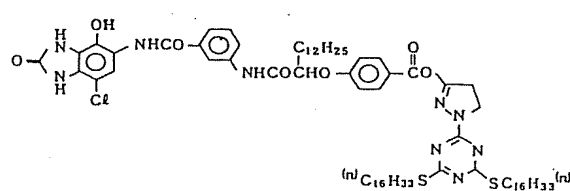
(N-39)



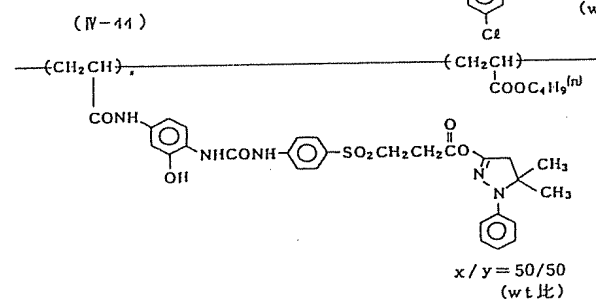
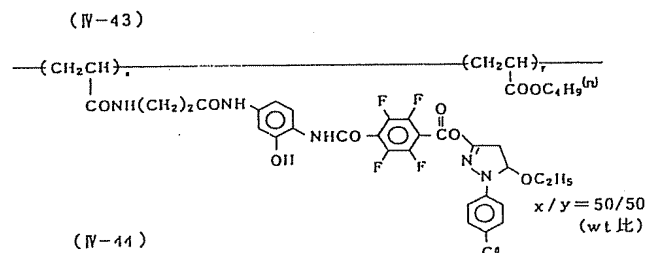
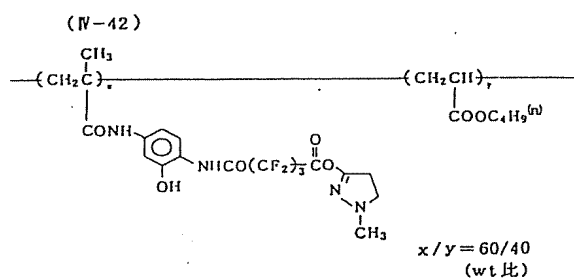
(IV-40)



(NY-41)

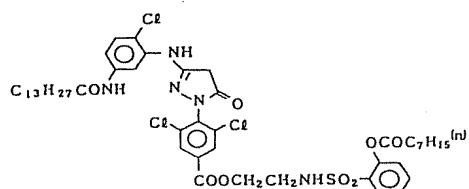


## 特開平1-106055 (27)

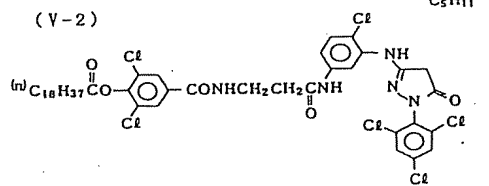


以下に一般式(V)で表わされるカブラーの具体例を示すが、これらによって限定されるものではない。

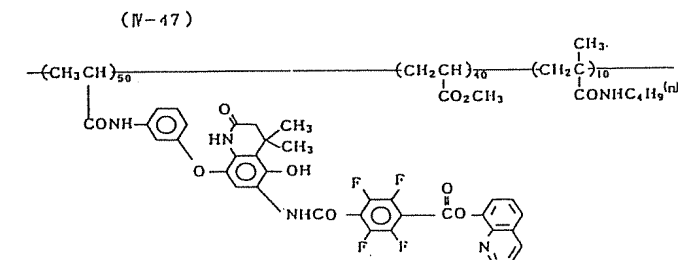
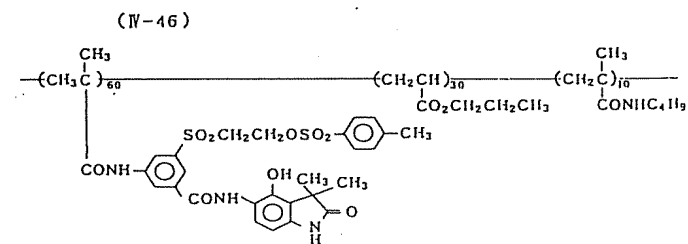
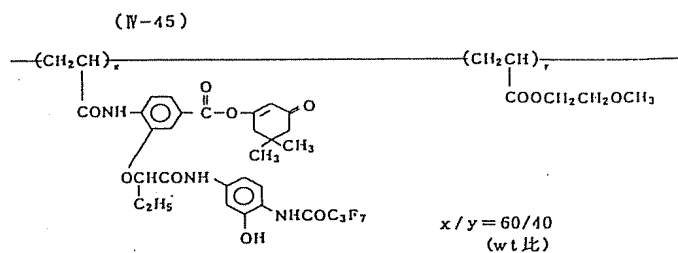
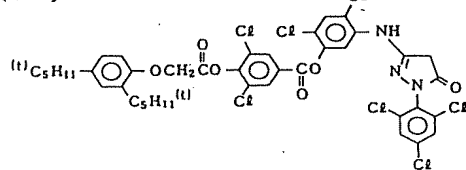
(V-1)



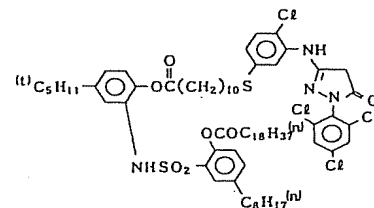
(V-2)



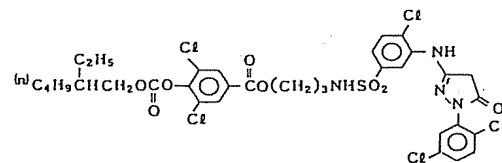
(V-3)



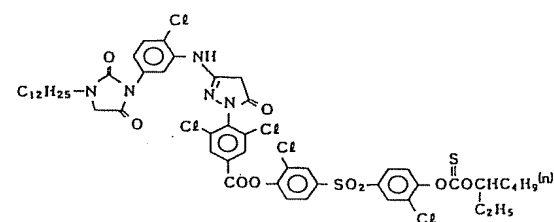
(V-4)



(V-5)

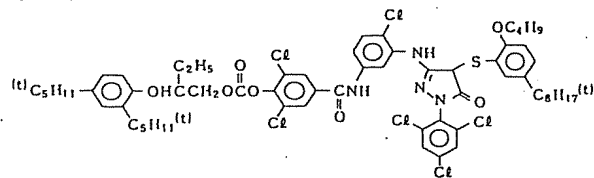


(V-6)

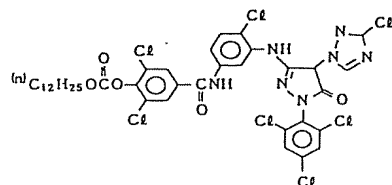


## 特開平1-106055 (28)

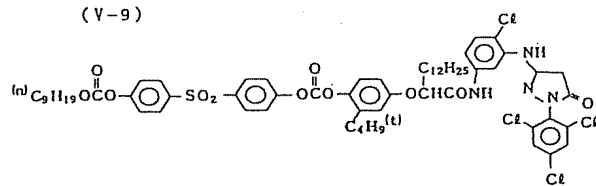
(V-7)



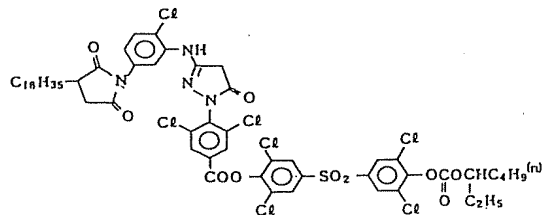
(V-8)



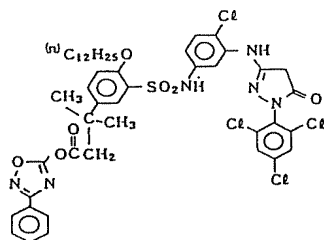
(V-9)



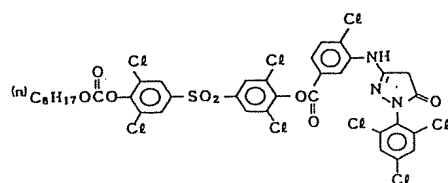
(V-13)



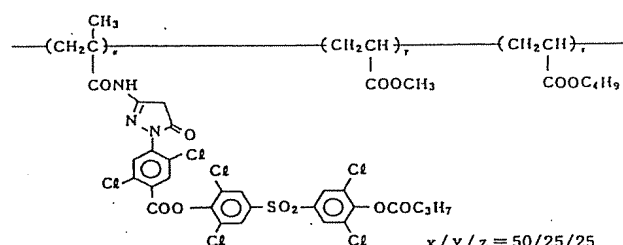
(V-14)



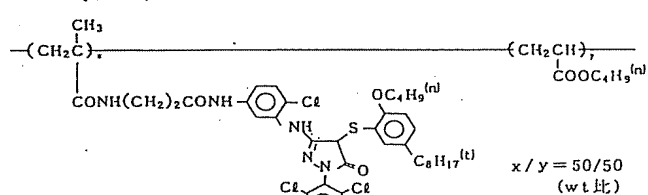
(V-15)



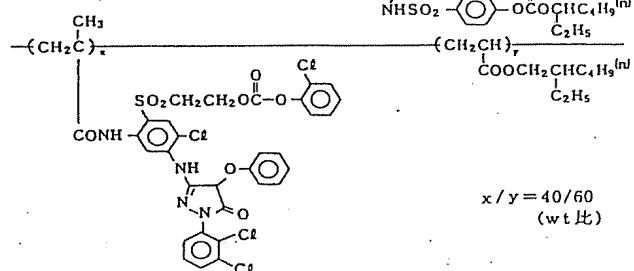
(V-10)



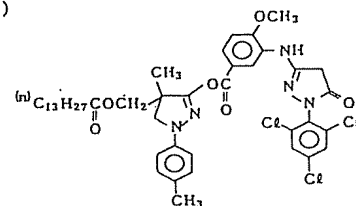
(V-11)



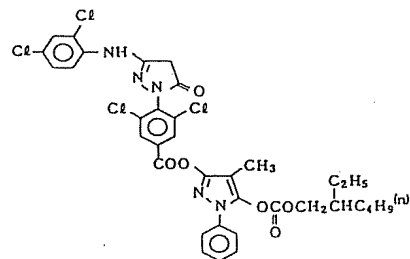
(V-12)



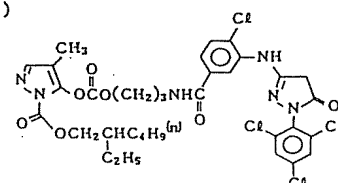
(V-16)



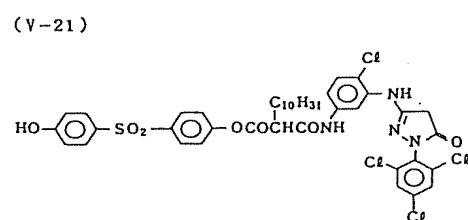
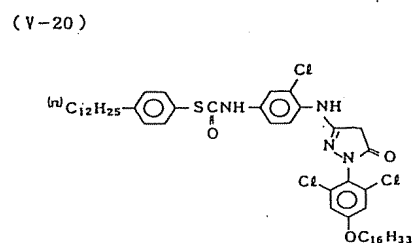
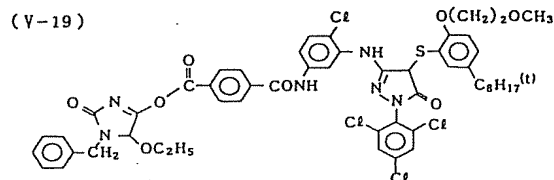
(V-17)



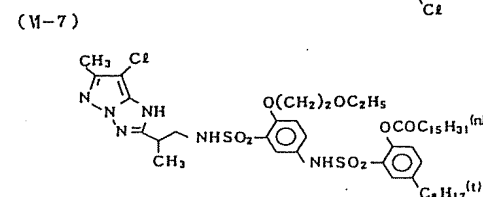
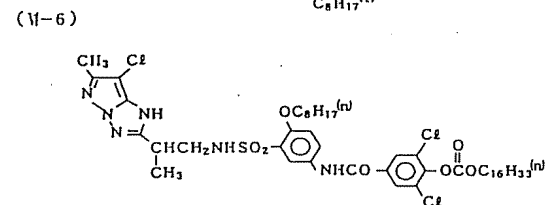
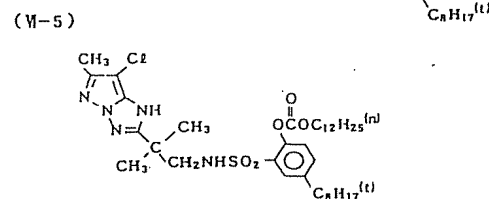
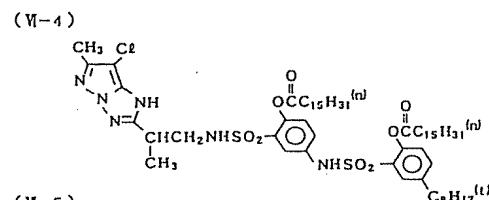
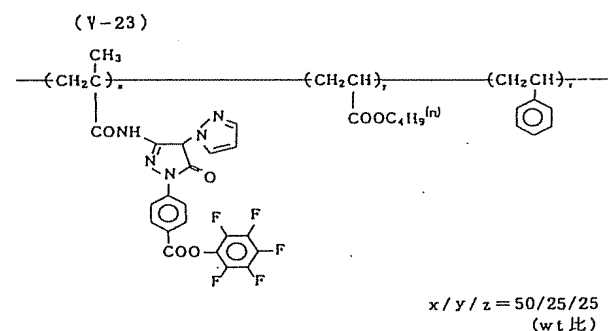
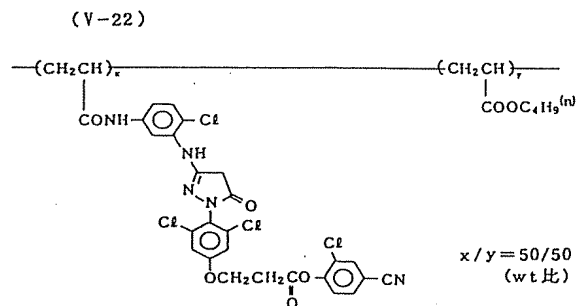
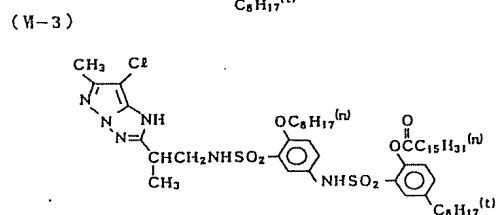
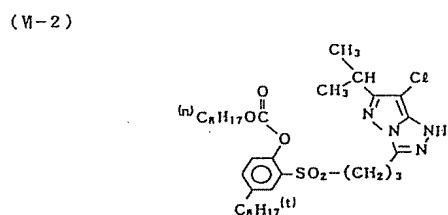
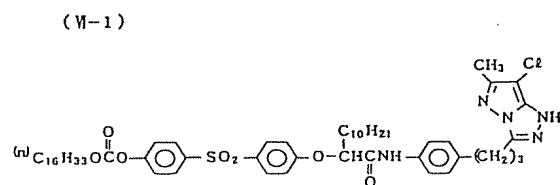
(V-18)



## 特開平1-106055 (29)

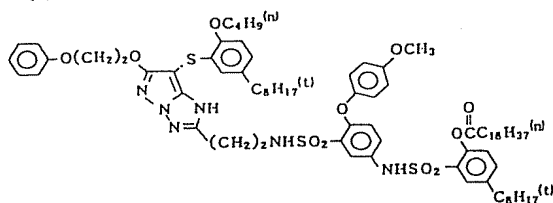


以下に一般式(V)で表わされるカブラーの具体例を示すが、これらによって限定されるものではない。

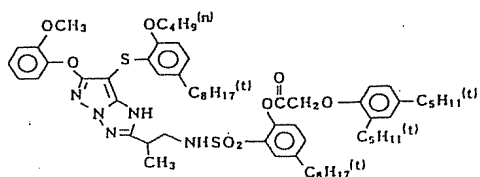


## 特開平1-106055 (30)

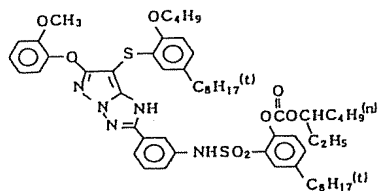
(Ⅶ-8)



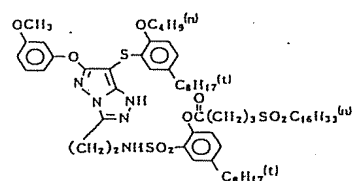
(Ⅶ-9)



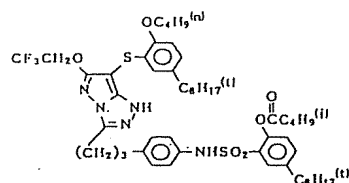
(Ⅶ-10)



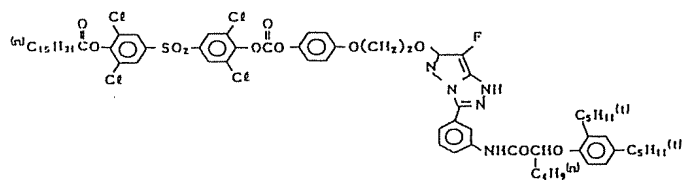
(Ⅶ-14)



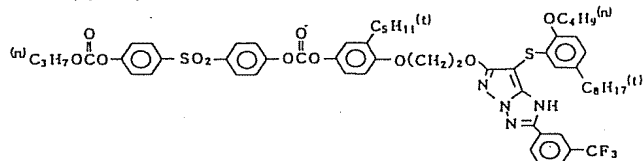
(Ⅶ-15)



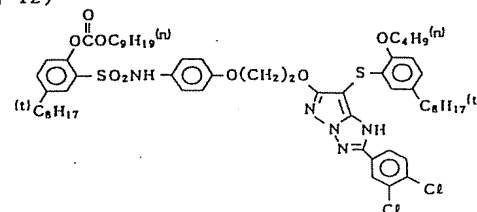
(Ⅶ-16)



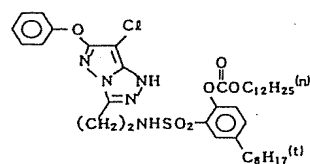
(Ⅶ-11)



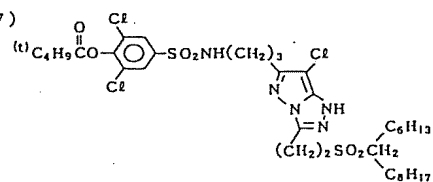
(Ⅶ-12)



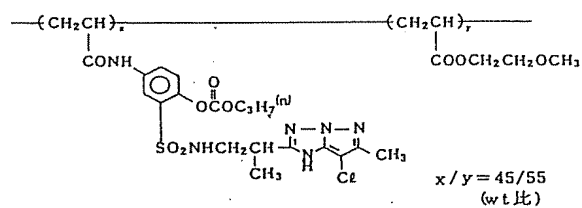
(Ⅶ-13)



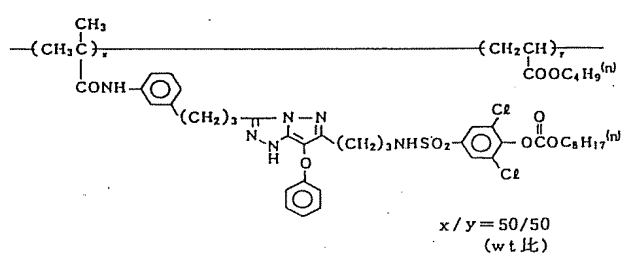
(Ⅶ-17)



(Ⅶ-18)

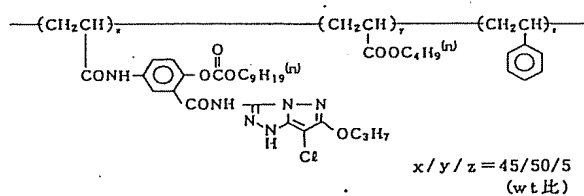


(Ⅶ-19)

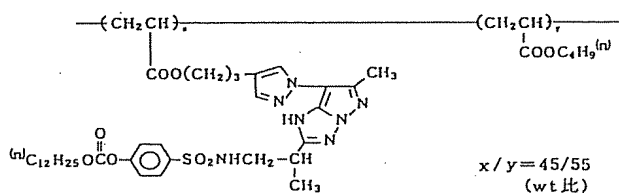


特開平1-106055(31)

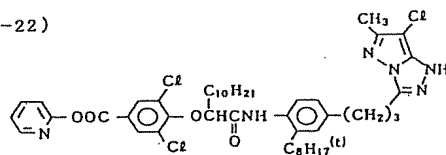
(M-20)



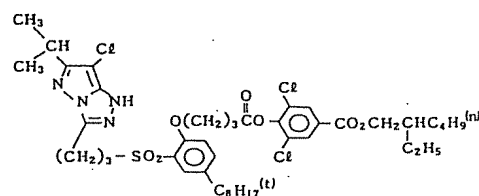
( M-21 )



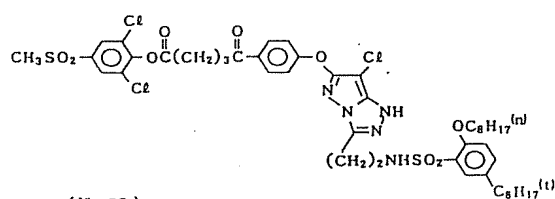
(V-22)



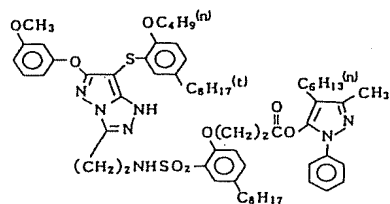
(VI-27)



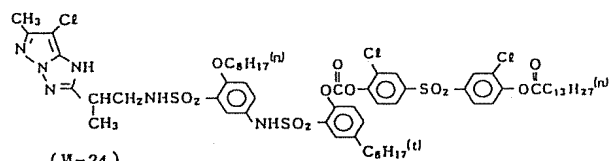
( VI-28 )



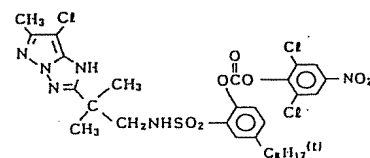
( VI-29 )



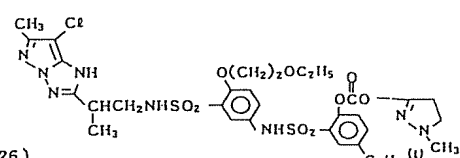
(M-23)



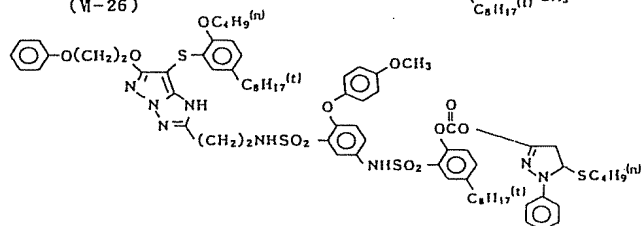
(W-24)



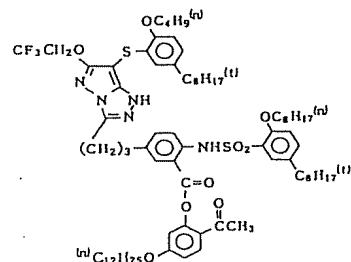
(VI-25)



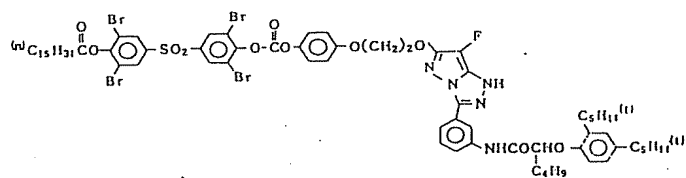
(VI-26)



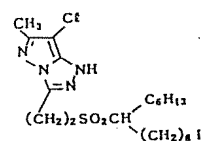
( M-30 )



(M-31)



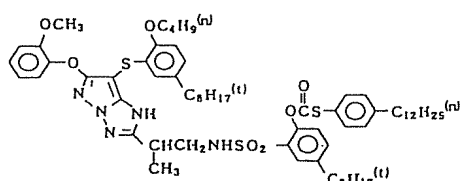
(M-32)



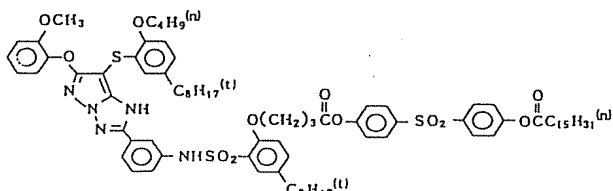


## 特開平 1-106055 (32)

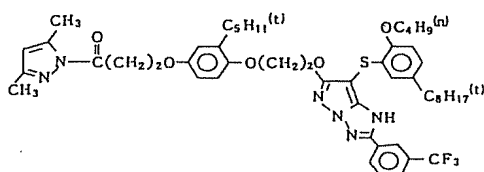
(VI-33)



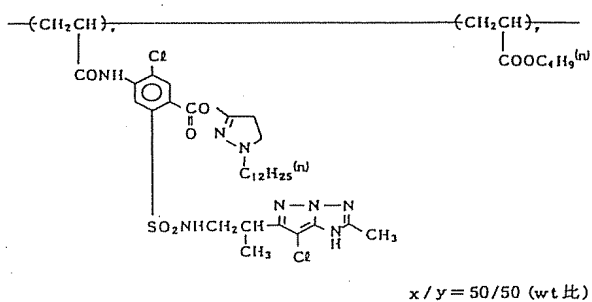
(VI-34)



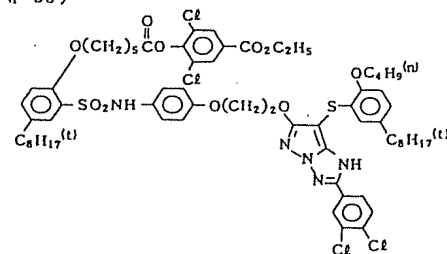
(VI-35)



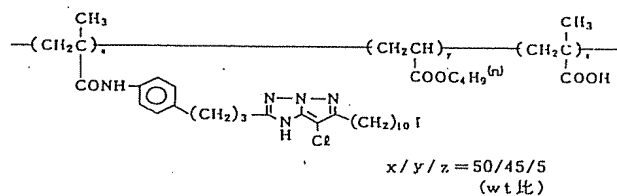
(VI-39)



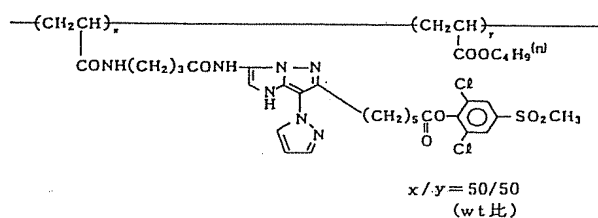
(VI-36)



(VI-37)

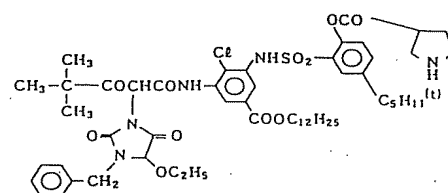


(VI-38)

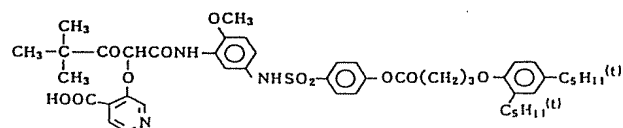


以下に一般式 (VI) で表わされるカブラーの具体例を示すが、これらによって限定されるものではない。

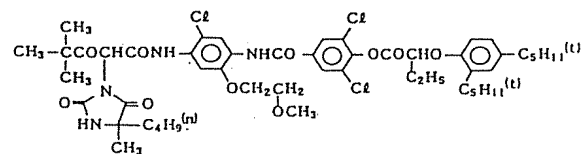
(VI-1)



(VI-2)

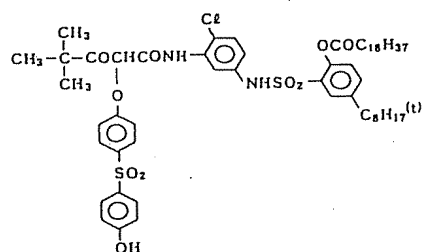


(VI-3)

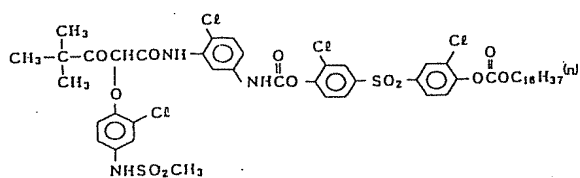


## 特開平1-106055 (33)

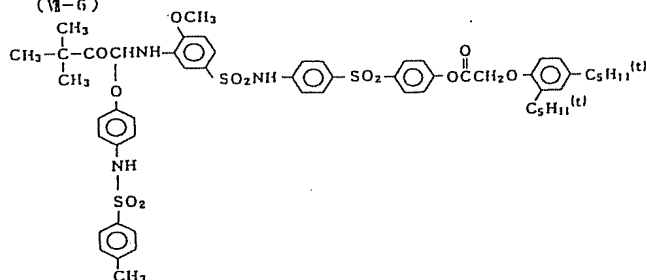
(VI-4)



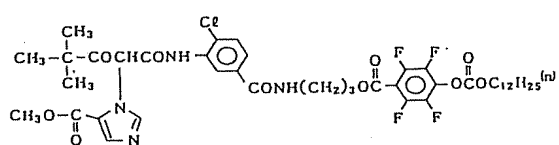
(VI-5)



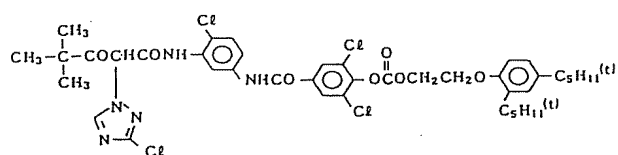
(VI-6)



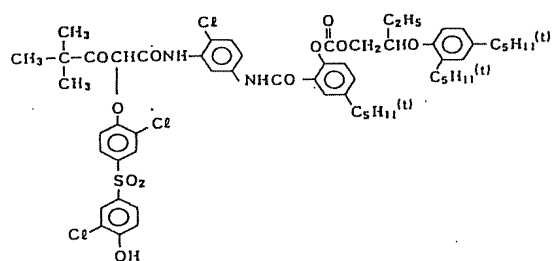
(VI-10)



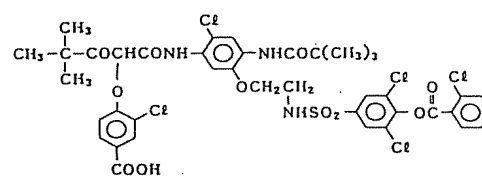
(VI-11)



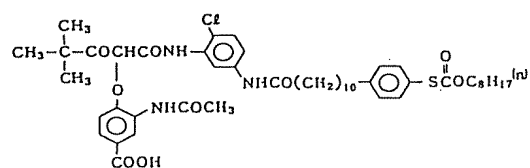
(VI-12)



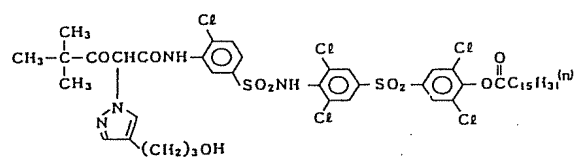
(VI-7)



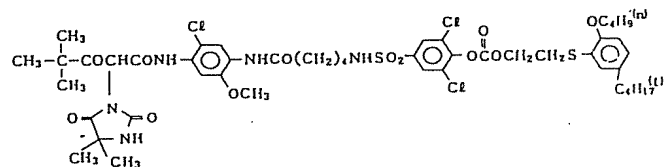
(VI-8)



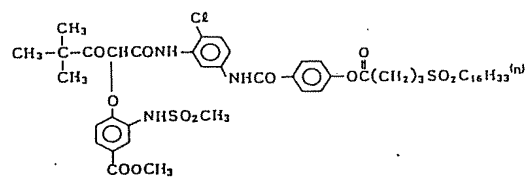
(VI-9)



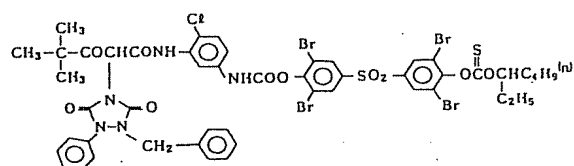
(VI-13)



(VI-14)

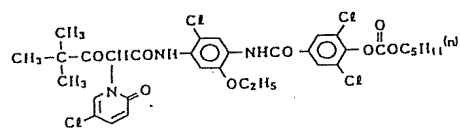


(VI-15)

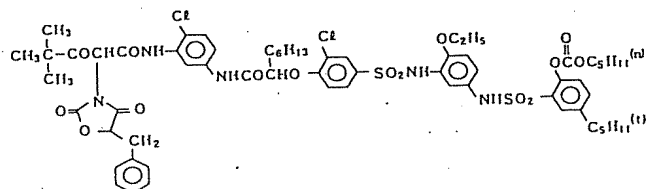


## 特開平1-106055 (34)

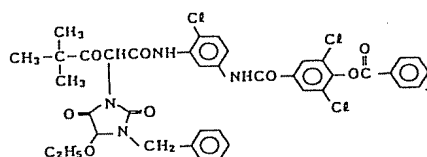
(Ⅶ-16)



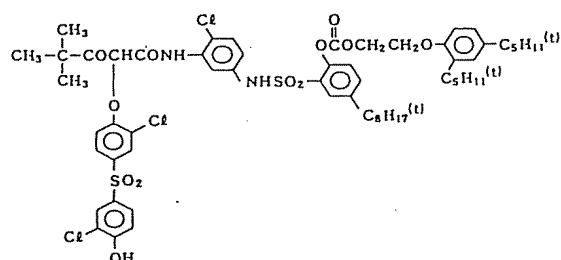
(Ⅶ-17)



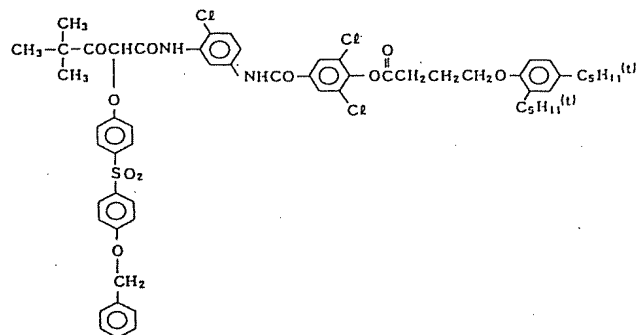
(Ⅶ-18)



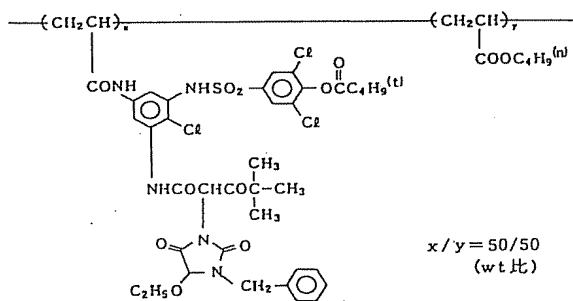
(Ⅶ-19)



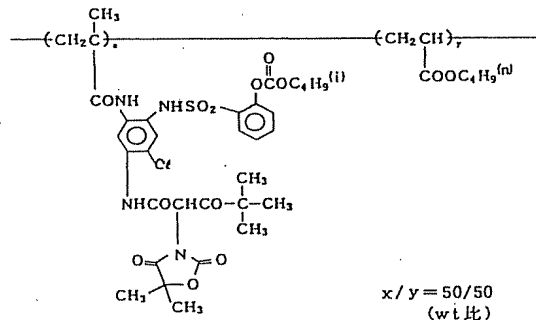
(Ⅶ-20)



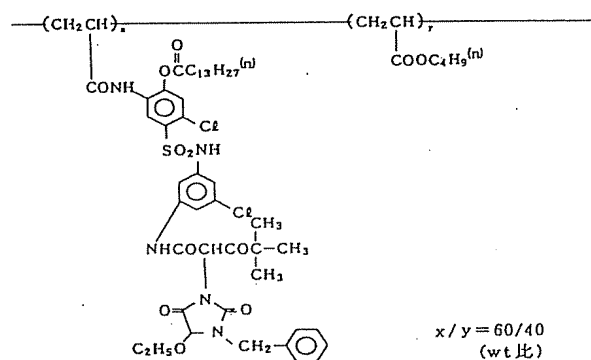
(Ⅶ-21)



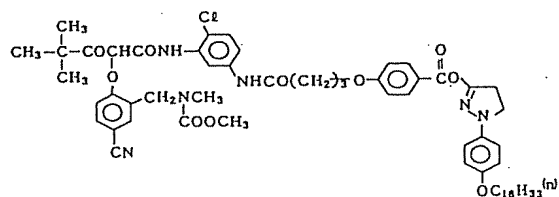
(Ⅶ-22)



(Ⅶ-23)

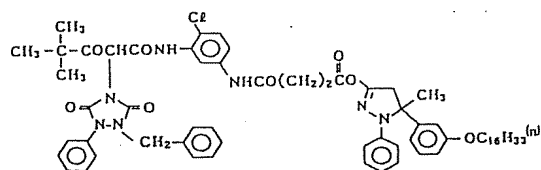


(Ⅶ-24)

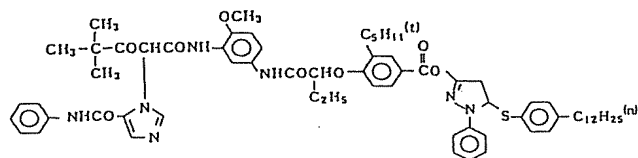


## 特開平1-106055 (35)

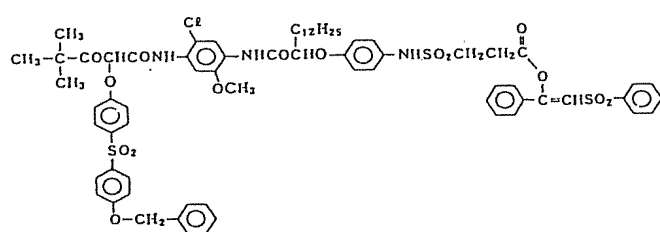
(Ⅶ-25)



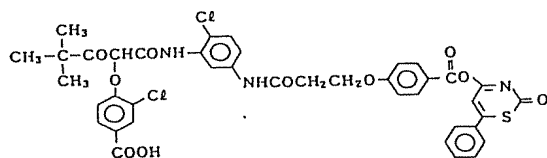
(Ⅶ-26)



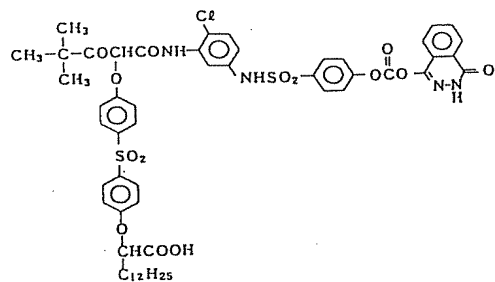
(Ⅶ-27)



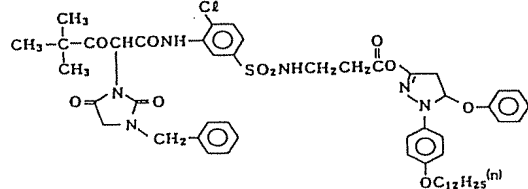
(Ⅶ-31)



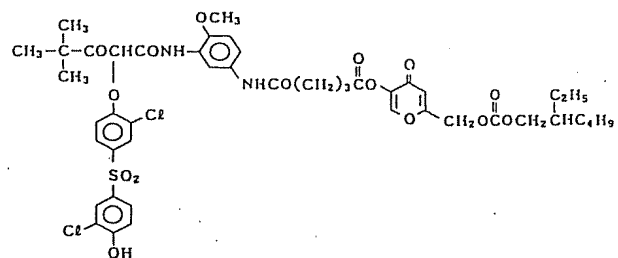
(Ⅶ-32)



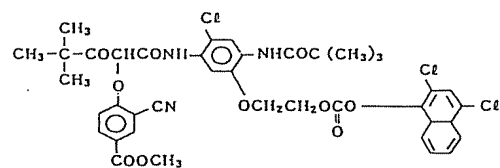
(Ⅶ-33)



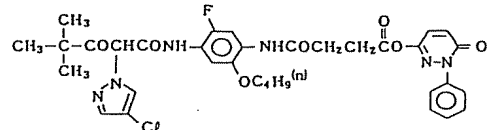
(Ⅶ-28)



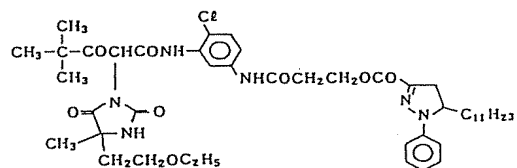
(Ⅶ-29)



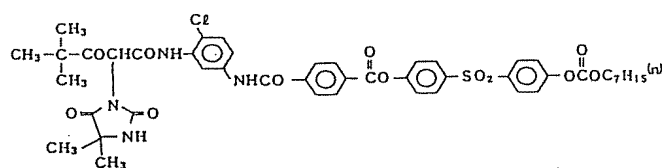
(Ⅶ-30)



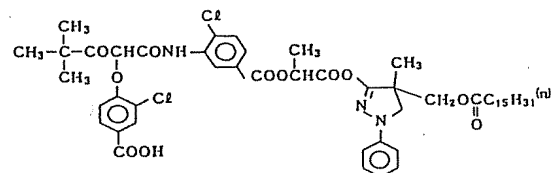
(Ⅶ-34)



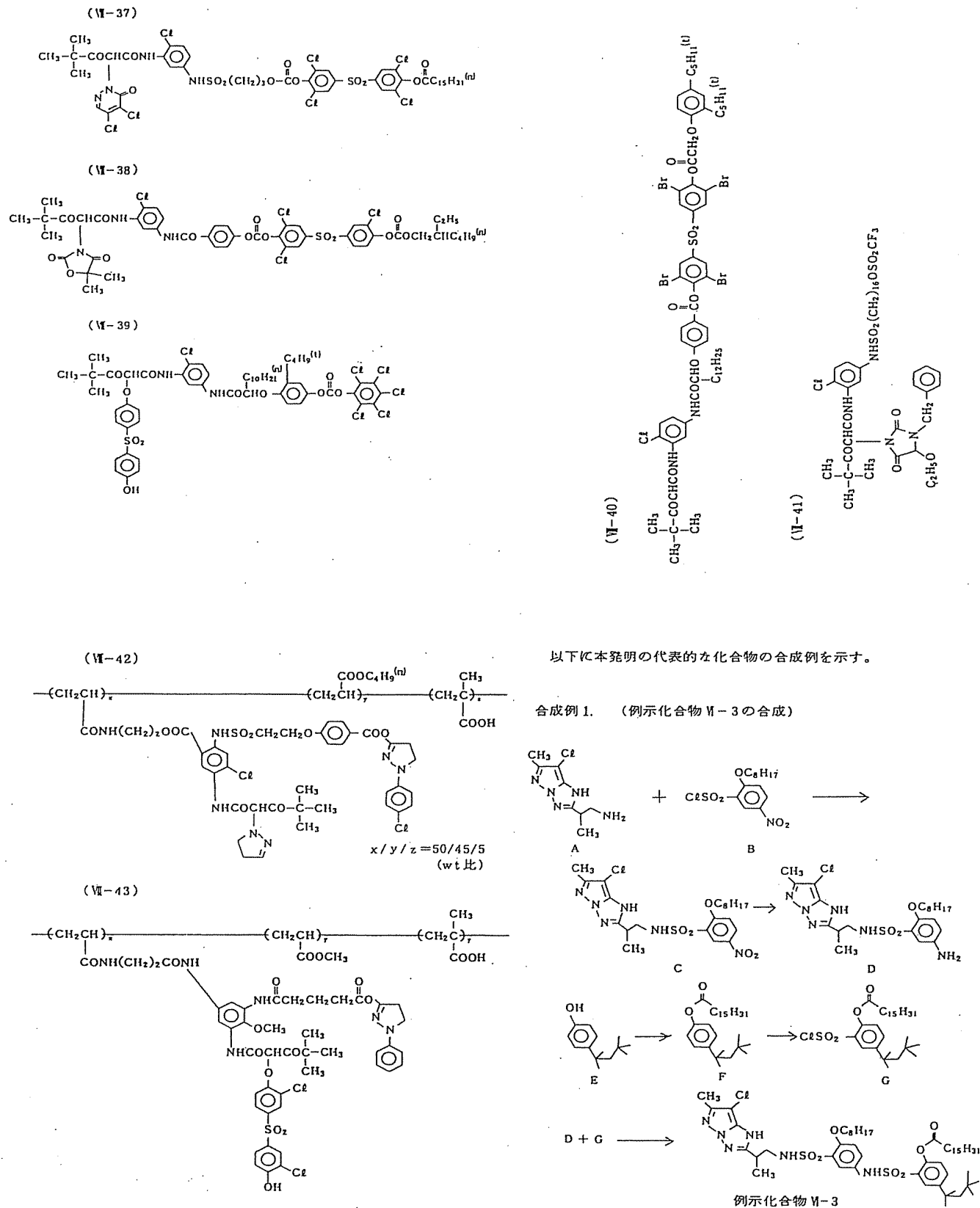
(Ⅶ-35)



(Ⅶ-36)



特開平1-106055 (36)



## 特開平1-106055 (37)

ヘキサデカン酸 4-*tert*-オクチルフェニル (F) の合成

4-*tert*-オクチルフェノール (E) 20 g (0.099モル) にアセトニトリル 200 ml、トリエチルアミン 17 ml (0.12モル) を加え溶かし、0℃で攪拌した。これにヘキサデカン酸クロル 32.6 g (0.119モル) を滴下した。25℃で11時間攪拌した後、アセトニトリルを留去し、残渣に酢酸エチルと水を加え、分液をした。酢酸エチル層を飽和食塩水で1回洗浄し、芒硝で乾燥した。芒硝をろ別後、酢酸エチルを留去し、カラムクロマトで精製した。白色結晶。収量4.4 g、収率10.0%

2-ヘキサデカノイルオキシ-4-*tert*-オクチル-ベンゼンスルホン酸クロリド (G) の合成

ヘキサデカン酸 4-*tert*-オクチルフェニル (F) (0.090モル) に塩化メチレン 200 ml を加え溶かし、0℃で攪拌した。これにクロルスルホン酸 6.58 ml (0.99モル) 滴下した。25℃で7時間攪拌した後、塩化メチレンを留去し、残渣

78.4%

D の合成

還元鉄 7.8 g (0.14モル)、塩化アンモニウム 0.75 (0.014モル)、酢酸 0.80 ml (0.014モル)、水 39 ml、イソプロパノール 195 ml の混合物を30分間加熱還流攪拌した後、C 15 g (0.028モル) を加え、さらに45分間加熱還流した。これをセライトをろ過助剤として用いてろ過、ろ液をイソプロパノールにて洗浄した後、ろ液と洗液を合わせてイソプロパノールを留去し、アセトニトリル-酢酸エチルにて再結晶した。薄茶色結晶。収量11.7 g、収率84.5%

例示化合物 VI-3 の合成

D 11.0 g (0.022モル) にテトラヒドロフラン 55 ml、ジメチルアセトアミド 33 ml、ピリジン 2.0 ml (0.024モル) を加え、溶かし、0℃にて G 13 g (0.024モル) を滴下し、25℃にて18時間攪拌した後、テトラヒドロフランを留去し、酢酸エチルを加え、飽和食塩水にて22回洗

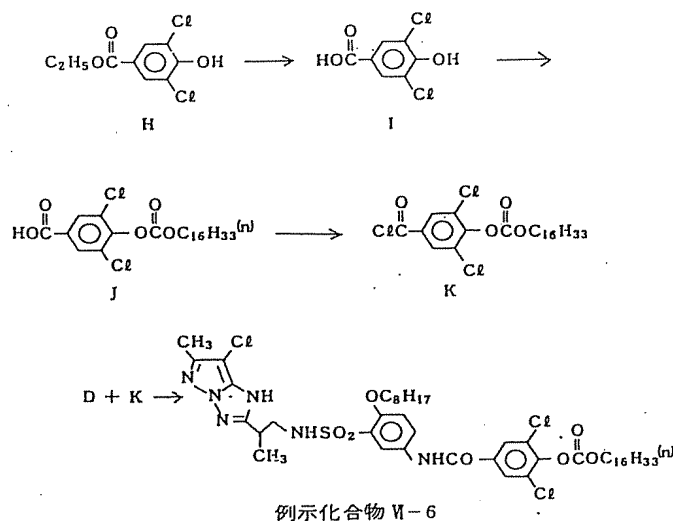
しジメチルアセトアミド 120 ml、アセトニトリル 120 ml を加え溶かし、25℃にてオキシ塩化リン 27.6 ml (0.30モル) を滴下した。3時間攪拌した後、氷水に注加し、クロロホルムにて2回抽出、クロロホルム層を飽和食塩水にて1回洗浄し芒硝で乾燥した。芒硝をろ別後クロロホルムを留去し、カラムクロマトで精製した。油状物。収量30.2 g、収率61.8%

C の合成

A とフタルヒドラジドの混合物 (A の含率 54%) 250 g (A ; 0.63モル) をジメチルアセトアミド 500 ml を加え溶かし、6℃にて B 280 g (0.79モル) を滴下し、次にトリエチルアミン 88 ml (0.63モル) を滴下した。10℃にて30分間攪拌した後、酢酸エチル 750 ml、水 750 ml、濃塩酸 50 ml を加え不溶物をろ別し、分液した。酢酸エチル層にヘキサン 200 ml を加え、5% 飽和食塩水にて4回洗浄し、ヘキサン及び酢酸エチルを留去した。これを酢酸エチル-ヘキサンにて晶析した。薄茶色結晶。収量261 g、収率

薄し、芒硝で乾燥した。芒硝をろ別後、酢酸エチルを留去し、カラムクロマトで精製した。薄黄色固体。収量18.0 g、収率81.1%

合成例 2. 例示化合物 VI-6 の合成



## 特開平1-106055 (38)

3, 5-ジクロロ-4-ヒドロキシ安息香酸 (I) の合成

3, 5-ジクロロ-4-ヒドロキシ安息香酸エチル (H) (東京化成工業製) 25 g (0.11モル) にメタノール 360 ml、水酸化カリウム 36 g (0.64モル) を加え溶かし、6時間加熱還流攪拌した後、氷水に加え 1.2 N 塩酸水を加え中和し、結晶をろ過した。これをメタノールより再結晶した。無色結晶。収量 13.2 g、収率 59.7%

4-カルボキシル-2, 6-ジクロロフェニル炭酸ヘキサデシルエステル (J) の合成

3, 5-ジクロロ-4-ヒドロキシ安息香酸 (I) 19 g (0.092モル) にトリエチルアミン 27 ml (0.19モル)、テトラヒドロフラン 190 ml を加え溶かし、これをクロルギ酸ヘキサデシル 63 ml (0.19モル) をテトラヒドロフラン 32.0 ml に溶かし 0℃にしたものに滴下した。25℃にて1時間攪拌した後、水 170 ml を加えてさらに 25℃で3時間攪拌した。その後、酢酸エチルと

水を加え分液し、酢酸エチル層を飽和食塩水にて1回洗浄し、芒硝で乾燥した。芒硝をろ別後、酢酸エチルを留去し、カラムクロマトで精製し、さらにメタノールより再結晶した。無色結晶。収量 31.2 g、収率 71.3%

例示化合物 VI-6 の合成

4-カルボキシル-2, 6-ジクロロフェニル炭酸ヘキサデシルエステル (J) 8.4 g (0.018モル) に塩化チオニル 1.5 ml (0.021モル)、ベンゼン 42 ml を加え溶かし、1時間加熱還流攪拌をした後、ベンゼンを留去した。これを DB. 0 g (0.016モル) にテトラヒドロフラン 40 ml、ピリジン 1.4 ml (0.018モル) を加え溶かしたものに 0℃攪拌下滴下し、25℃で24時間攪拌し、テトラヒドロフランを留去し、残渣に酢酸エチルを加え、飽和食塩水にて2回洗浄し、芒硝で乾燥した。芒硝をろ別後、酢酸エチルを留去し、カラムクロマトにて精製した。薄黄色固体。収量 8.26 g、収率 49.2%

本発明に用いられる一般式 (I) で表わされる

カプラーは、ハロゲン化銀写真感光層に添加することが好ましいが、目的に応じて、非感光性写真層に添加することができる。

本発明を用いるハロゲン化銀カラー写真感光材料としては、カラーペーパー、カラー反転ペーパー、カラーネガフィルム、カラーポジフィルム等が挙げられるが、特にカラーペーパーおよびカラー反転ペーパーに用いることが好ましい。

本発明のマゼンタカプラーおよび後述の併用カプラーは、種々の公知分散方法により感光材料中に導入でき、固体分散法、アルカリ分散法、好ましくはラテックス分散法、より好ましくは水中油滴分散法などを典型例として挙げることができる。水中油滴分散法では、沸点が 175℃以上の高沸点有機溶媒および低沸点のいわゆる補助溶媒のいずれか一方の単独液または両者混合液に溶解した後、界面活性剤の存在下に水またはゼラチン水溶液など水性媒体中に微細分散する。高沸点有機溶媒の例は米国特許第 2, 322, 027 号をはじめ、後の節に代表例が記載されている。分散

には転相を伴ってもよく、また必要に応じて補助溶媒を蒸留、ヌードル水洗または限外ろ過法などによって、除去または減少させてから塗布に使用してもよい。

高沸点有機溶剤の具体例としては、フタル酸エステル類 (例えばジブチルフタレート、ジ-3, 7-ジメチルオクチルフタレート、ジシクロヘキシルフタレート、ジ-2-エチルヘキシルフタレート、ドデシルフタレートなど)、リン酸またはホスホン酸エステル類 (トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、2-エチルヘキシルジフェニルホスフェート、トリシクロヘキシルホスフェート、トリ-2-エチルヘキシルホスフェート、トリドデシルホスフェート、トリブトキシエチルホスフェート、トリクロロプロピルホスフェート、ジ-2-エチルヘキシルフェニルホスホネートなど)、安息香酸エステル類 (2-エチルヘキシルベンゾエート、ドデシルベンゾエート、2-エチルヘキシル-p-ヒドロキシベンゾエートなど)、アミド (ジエチルドデカ

## 特開平1-106055 (39)

ンアミド、N-テトラデシルピロリドンなど）、アルコール類またはフェノール類（イソステアリルアルコール、2,4-ジ-tert-アミルフェノールなど）、脂肪族カルボン酸エステル類（ジオクチルアゼレート、グリセロールトリブチレート、イソステアリルラクテート、トリオクチルシトレートなど）、アニリン類（N,N-ジブチル-2-ブトキシ-5-tert-オクチルアニリンなど）、炭化水素類（パラフィン、ドデシルベンゼン、ジイソプロピルナフタレンなど）などが挙げられ、また補助溶剤としては、沸点が約30℃ないし約160℃の有機溶剤などが使用でき、典型例としては酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン酸エチル、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン-2-エトキシエチルアセテート、ジメチルホルムアミドなどが挙げられる。

ラテックス分散法の工程、効果および含浸用のラテックスの具体例は、米国特許第4,199,363号、西独特許出願第2,541,274号および同第2,541,230号などに記載され

カブラーは銀イオンに対し4当量であっても2当量であってもよい。

以下に本発明におけるカブラーとの併用が好ましいカブラーを示す。

フェノール系シアンカブラーとしては、米国特許2,369,929号、同4,518,687号、同4,511,674号、同3,772,002号などに記載のフェノール核の2位にアシルアミノ基をもち、かつ5位にアルキル基をもつもの（ポリマーカブラーも含む）があり、その代表的具体例としては、カナダ特許625,822号に記載の実施例2のカブラー、米国特許第3,772,002号に記載の化合物(1)、同4,564,590号に記載の化合物(I-4)や(I-5)、特開昭61-39045号に記載の化合物(1)、(2)、(3)や(24)、同62-70846号に記載の化合物(C-2)を挙げることができる。

フェノール系シアンカブラーとしては、また米国特許第2,772,162号、同2,895,

ている。

本発明のカブラーは、好ましくは感光性ハロゲン化銀乳剤層内に添加する。その添加量範囲はハロゲン化銀の1モル当り0.002~0.5モルが使用でき、好ましくは0.01~0.5モル添加される。

本発明におけるカブラーは、感材における青感層、緑感層、赤感層の全てにわたって使用してもよく、3層のうち任意の2層に用いてもよい。好ましくは3層のうち1層のみにこれを用いるのがよく、なかでも緑感層に用いると本発明の効果の点で特に好ましい。

また本発明におけるカブラーは、イエローカブラー、マゼンタカブラーまたはシアンカブラーを組み合わせて用いてもよく、その際の本発明のカブラーが占める割合は任意でもよく、好ましくは併用されるカブラーに対して5~400モル%、さらに好ましくは10~50モル%添加される。

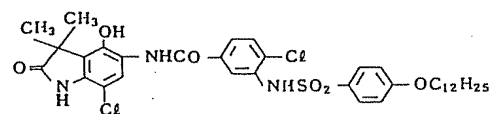
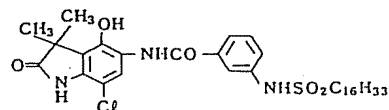
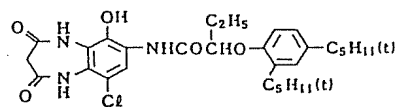
本発明におけるカブラーと組み合わせて用いる

862号、同4,334,011号、同4,500,635号や特開昭59-164555号に記載の2,5-ジアシルアミノフェノール系カブラーがあり、その代表的具体例としては、米国特許第2,895,826号に記載の化合物(V)、同4,557,999号に記載の化合物(17)、同4,565,777号に記載の化合物(2)や(12)、同4,124,396号に記載の化合物(4)、同4,613,564号に記載の化合物(I-19)等を挙げることができる。フェノール系シアンカブラーとしては、また米国特許第4,327,173号、同4,564,586号、同4,430,423号、特開昭61-390441号や特開昭61-100222号に記載の、含窒素複素環がフェノール核に縮合したものがあり、その代表的具体例としては、米国特許第4,327,173号に記載のカブラー(1)や(3)、同4,564,586号に記載の化合物(3)と(16)、同4,430,423号に記載の化合物(1)や(3)及び下記



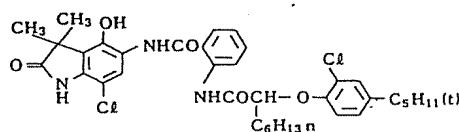
## 特開平1-106055 (40)

の化合物を挙げることができる。

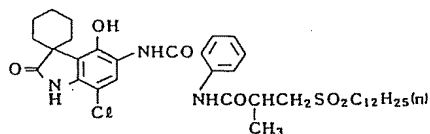


フェノール系シアンカブラーとしては、その他  
米国特許4,333,999号、同4,451,  
559号、同4,444,872号、同4,42  
7,767号、同4,579,813号、欧州特

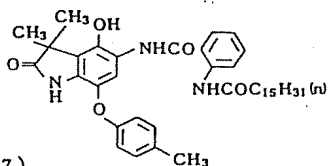
(C-54)



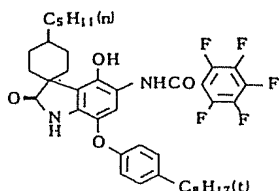
(C-55)



(C-56)



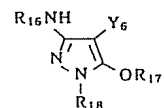
(C-57)



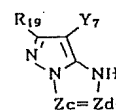
許(E P)067,689B1号などに記載のウ  
レイド系カブラーがあり、その代表的具体例とし  
ては、米国特許第4,333,999号に記載の  
カブラー(7)、同4,451,559号に記載  
のカブラー(1)、同4,444,872号に  
記載のカブラー(14)、同4,427,76  
7号に記載のカブラー(3)、同4,609,  
619号に記載のカブラー(6)や(24)、同  
4,579,813号に記載のカブラー(1)や  
(11)、欧州特許(E P)067,689B1  
号に記載のカブラー(45)や(50)、特開昭  
61-42658号に記載のカブラー(3)の  
ほか、下記に示すカブラーを挙げることができ  
る。

マゼンタカブラーとしては以下の一般式(VII)  
および一般式(VIII)で表わされるカブラーの併用  
が好ましい。

一般式(VII)



一般式(VIII)

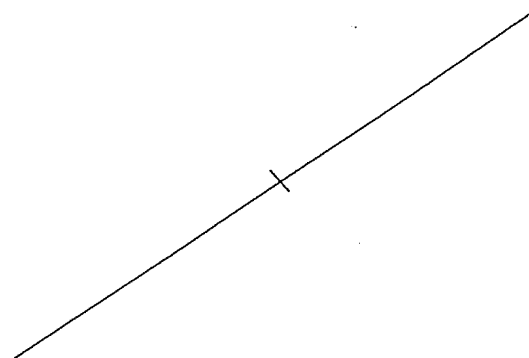


式中、 $R_{18}$ は置換もしくは無置換のフェニル基  
を表わし、 $R_{16}$ はアシル基または $R_{18}$ と同義であ  
る。 $R_{17}$ は水素原子、脂肪族または芳香族のアシ  
ル基、脂肪族もしくは芳香族のスルホニル基を表  
わす。

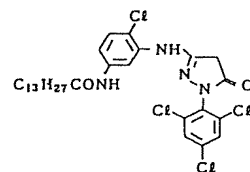
## 特開平1-106055 (41)

$R_{19}$  は水素原子または置換基を表わす。Z c および Z d はメチン、置換メチン、=N-または-NH-を表わす。 $Y_6$  および  $Y_7$  は水素原子または前記の一般式 (Ⅲ) ~ (Ⅶ) で表わされるカブラーについて例示したカップリング離脱基を表わす。ここで  $R_{16}$ 、 $R_{17}$ 、 $R_{18}$  または  $Y_6$ 、 $R_{19}$ 、Z c、Z b または  $Y_7$  において 2 量体以上の多量体を形成していてもよい。

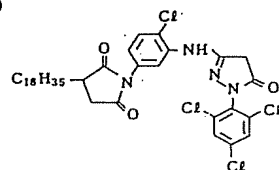
以下一般式 (Ⅷ) および一般式 (Ⅸ) で表わされるカブラーの好ましい具体例を示すがこれらによって限定されるものではない。



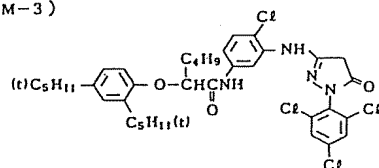
(M-1)



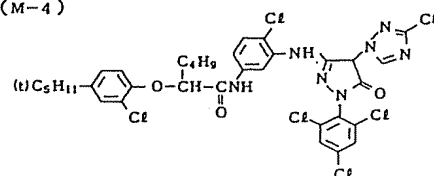
(M-2)



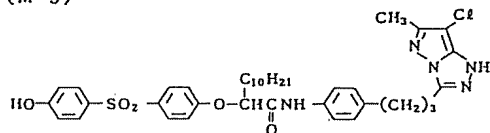
(M-3)



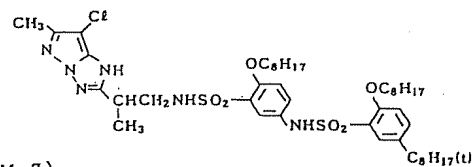
(M-4)



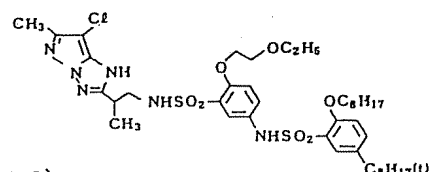
(M-5)



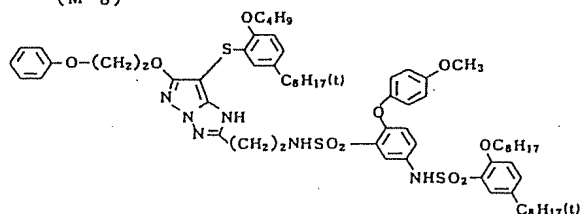
(M-6)



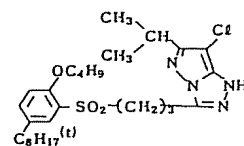
(M-7)



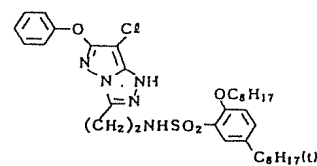
(M-8)



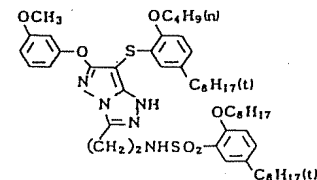
(M-9)



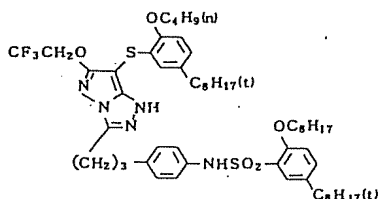
(M-10)



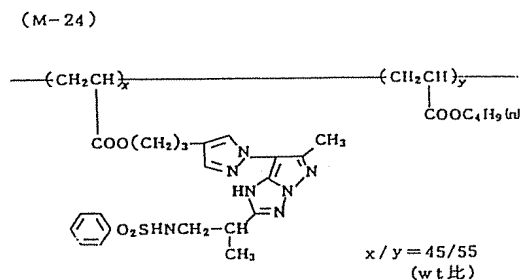
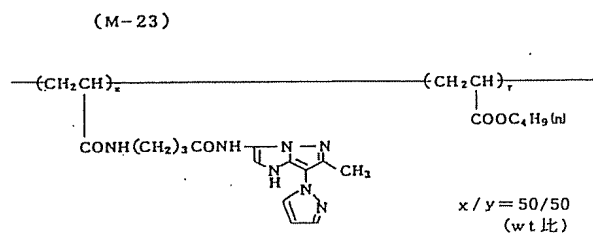
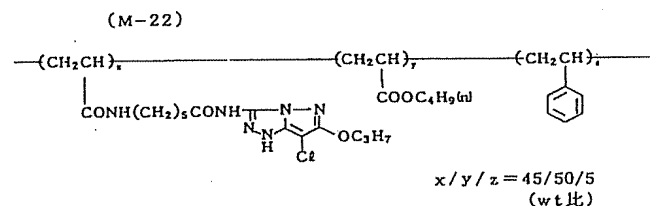
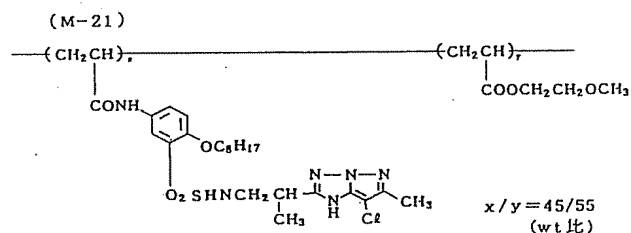
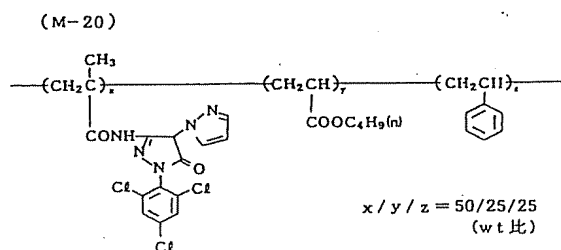
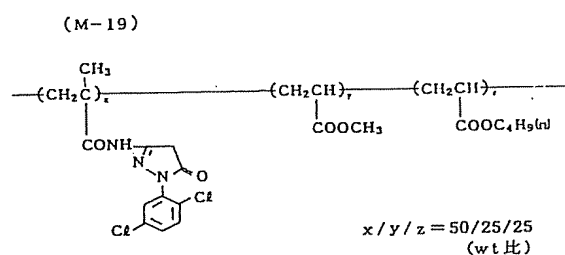
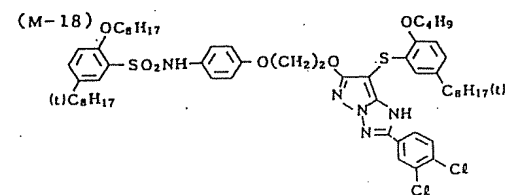
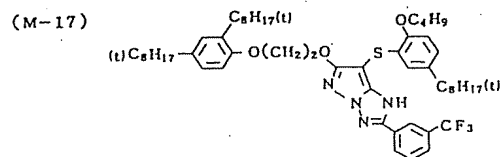
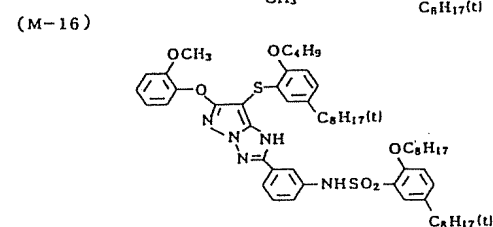
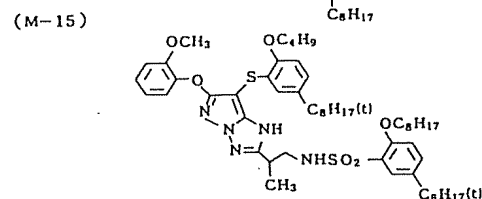
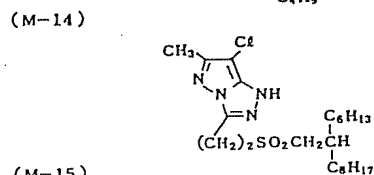
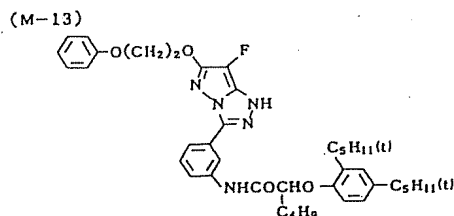
(M-11)



(M-12)



特開平1-106055 (42)



## 特開平1-106055 (43)

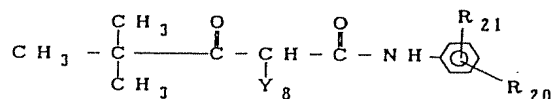
一般式 (Ⅷ) および一般式 (Ⅸ) で表わされるカブラーのその他の例示化合物もしくは合成法を記載した文献を挙げる。

一般式 (Ⅷ) で表わされるマゼンタカブラーは特開昭49-74027号、同49-74028号、特公昭48-27930号、同53-33846号および米国特許3,519,429号などに記載の方法で合成される。

一般式 (Ⅸ) で表わされるマゼンタカブラーは、それぞれ特開昭59-162548号、米国特許第3,725,067号、特開昭59-171956号、米国特許第4,540,654号、特開昭60-33552号および特開昭62-209457号などに記載の方法で合成される。

イエローカブラーとしては下記の一般式 (X) で表わされるカブラーとの併用が好ましい。

一般式 (X)



明細書の第19欄～24欄の化合物例 (Y-1) ～ (Y-33) を挙げることができ、なかでも (Y-2)、(Y-7)、(Y-8)、(Y-12)、(Y-20)、(Y-21)、(Y-23)、(Y-29) などが好ましい。

その他、好ましいものとしては、米国特許第3,408,194号明細書の第6欄に記載の典型的具体例 (34)、同3,933,501号明細書の第8欄に記載の化合物例 (16) や (19)、同4,046,575号明細書の第7～8欄に記載の化合物例 (9)、同4,133,958号明細書の第5～6欄に記載の化合物例 (1)、同4,401,752号明細書の第5欄に記載の化合物例1、及び下記の化合物 a) ～ g) を挙げるができる。

式中、Y<sub>8</sub> は水素原子、または離脱基を表わす。R<sub>20</sub> は総炭素数8～32の耐塩酸性基を表わし、R<sub>21</sub> は水素原子、1またはそれ以上のハロゲン原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基または総炭素数8～32の耐塩酸性基を表わす。

一般式 (X) で表わされるカブラーの詳細については、米国特許4,622,287号、明細書の第3欄15行～第8欄39行や同4,623,616号明細書の第14欄50行～第19欄41行に記載されている。

一般式 (X) で表わされるカブラーの具体例としては、前述の米国特許第4,622,287号明細書の第37欄～54欄に記載の化合物例 (Y-1) ～ (Y-39) を挙げることができ、なかでも (Y-1)、(Y-4)、(Y-6)、(Y-7)、(Y-15)、(Y-21)、(Y-22)、(Y-23)、(Y-26)、(Y-35)、(Y-36)、(Y-37)、(Y-38)、(Y-39) などが好ましい。

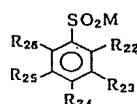
また前述の米国特許第4,623,616号

特開平1-106055 (44)

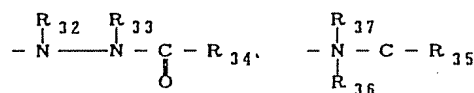
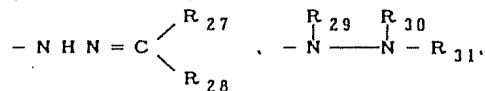
化合物	R <sub>20</sub>	Y <sub>8</sub>
a	$\text{CH}_3$ -COOCHCOOC <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	
b	$\text{C}_4\text{H}_9$ -COOCHCOOC <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	同上
c	$\text{C}_5\text{H}_{11}$ -t -NHCO(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> -t	
d	同上	
e	同上	
f	-NHCO <sub>2</sub> C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	
g	-NHCO <sub>2</sub> C <sub>16</sub> H <sub>33</sub>	

本発明における感材中へ特願昭62-158642号における発色現像処理後に残存する芳香族アミン系発色現像薬酸化体と化学結合して、化学的に不活性でしかも実質的に無色の化合物を生成する保存性改良化合物を併用して用いることは、本発明の効果を増大する点で好ましく、特にその併用が好ましい保存性改良化合物として一般式(XI)で示される化合物が挙げられる。

一般式(XI)



式中、Mは無機(例えば、Li、Na、K、Ca、Mg等)、または有機(例えばトリエチルアミン、メチルアミン、アンモニア)の塩を形成する原子または原子団および



を表わす。

ここでR<sub>27</sub>およびR<sub>28</sub>は同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子、脂肪族基、芳香族基またはヘテロ環基を表わす。R<sub>27</sub>とR<sub>28</sub>が互いに結合して5〜7員環を形成してもよい。R<sub>29</sub>、R<sub>30</sub>、R<sub>32</sub>およびR<sub>33</sub>は同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子、脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、スルホニル基、ウレイド基およびウレタン基を表わす。ただし、R<sub>29</sub>とR<sub>30</sub>のうち少なくとも一方、およびR<sub>32</sub>とR<sub>33</sub>のうち少なくとも一方は水素原子である。R<sub>31</sub>およびR<sub>34</sub>は水素原子、脂肪族基、芳香族基またはヘテロ環基を表わす。R<sub>31</sub>はさらにアルキルアミノ基、アリールアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基およびアリールオキシカルボニル基を表わす。ここでR<sub>29</sub>、R<sub>30</sub>、R<sub>31</sub>のうち少なく

## 特開平1-106055 (45)

とも2つの基が互いに結合して5～7員環を形成してもよく、また $R_{32}$ 、 $R_{33}$ 、 $R_{34}$ のうち少なくとも2つの基が互いに結合して5～7員環を形成してもよい。 $R_{35}$ は水素原子、脂肪族基、芳香族基またはヘテロ環基を表わし、 $R_{36}$ は水素原子、脂肪族基、芳香族基、ハロゲン原子、アシルオキシ基またはスルホニル基を表わす。 $R_{37}$ は水素原子または加水分解されうる基を表わす。

$R_{22}$ 、 $R_{23}$ 、 $R_{24}$ 、 $R_{25}$ および $R_{26}$ は同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子、脂肪族基（例えばメチル基、イソプロピル基、tert-ブチル基、ビニル基、ベンジル基、オクタデシル基、シクロヘキシル基）、芳香族基（例えばフェニル基、ピリジル基、ナフチル基）、ヘテロ環基（例えばピペリジル基、ピラニル基、フラニル基、クロマニル基）、ハロゲン原子（例えばクロル原子、ブロム原子）、 $-SR_{38}-$ 、 $-OR_{38}$ 、 $-\overset{\text{N}}{\underset{\text{R}_{39}}{\text{R}}}-R_{38}$ 、アシル基（例えばアセチル基、ベンゾイル基）、アルコキシカルボニル基（例えばメ

トキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基、シクロヘキシルカルボニル基、オクチルオキシカルボニル基）、アリールオキシカルボニル基（例えば、フェニルオキシカルボニル、ナフチルオキシカルボニル基）、スルホニル基（例えば、メタンスルホニル基、ベンゼンスルホニル基）、スルホンアミド基（例えば、メタンスルホンアミド基、ベンゼンスルホンアミド基）、スルファモイル基、ウレイド基、ウレタン基、カルバモイル基、スルホ基、カルボキシル基、ニトロ基、シアノ基、アルコキシサリル基（例えば、メトキシキシリル基、イソブトキシキシリル基、オクチルオキシキシリル基、ベンゾイルオキシキシリル基）、アリルキシリル基（例えばフェノキシキシリル基、ナフトキシキシリル基）、スルホニルオキシ基（例えば、メタンスルホニルオキシ基、ベンゼンスルホニルオキシ基）、 $-P(R_{38})_3$ 、 $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{I}}{\text{P}}}(R_{38})_2$ 、 $-\overset{\text{S}}{\underset{\text{I}}{\text{P}}}(R_{38})_2$ 、 $-P(OR_{38})_3$ およびホルミル基を表わす。ここ

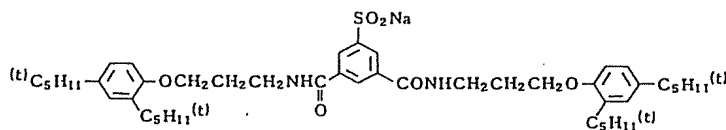
で $R_{38}$ と $R_{39}$ は水素原子、脂肪族基、アルコキシ基または芳香族基を表わす。このうち、

$-SO_2M$ 基に対し、Hammettの値の総和が0.5以上が本発明の効果の点で好ましい。

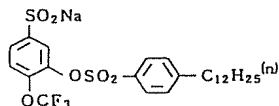
## 特開平 1-106055 (46)

以下に一般式 (Ⅺ) で表わされる化合物の好ましい  
具体例を示す。

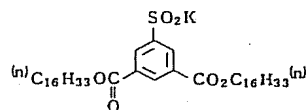
(Ⅺ-1)



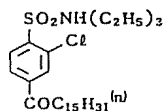
(Ⅺ-2)



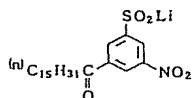
(Ⅺ-3)



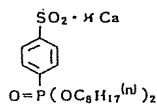
(Ⅺ-4)



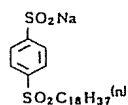
(Ⅺ-5)



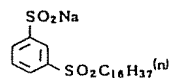
(Ⅺ-6)



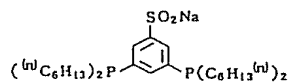
(Ⅺ-7)



(Ⅺ-8)



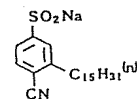
(Ⅺ-9)



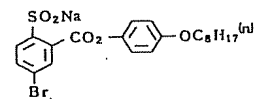
(Ⅺ-10)



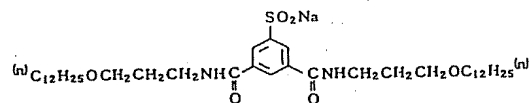
(Ⅺ-11)



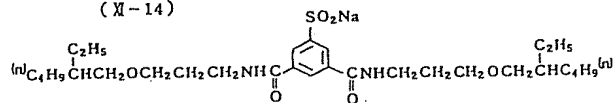
(Ⅺ-12)



(Ⅺ-13)

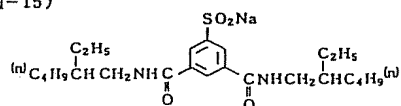


(Ⅺ-14)

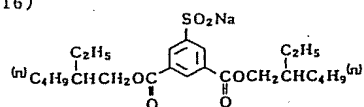


## 特開平1-106055 (47)

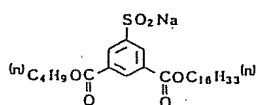
(X-15)



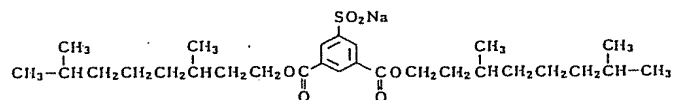
(X-16)



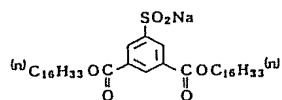
(X-17)



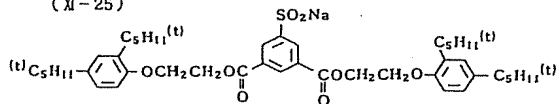
(X-18)



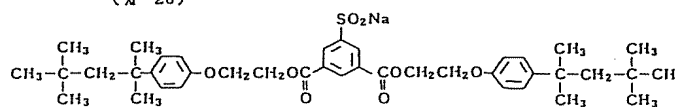
(X-19)



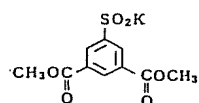
(X-25)



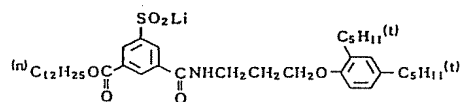
(X-26)



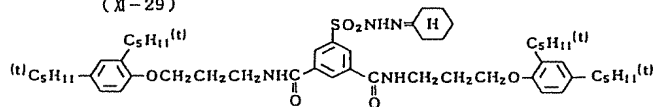
(X-27)



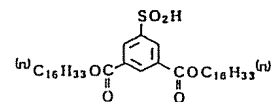
(X-28)



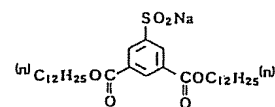
(X-29)



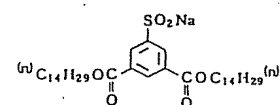
(X-20)



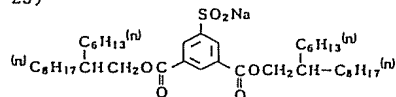
(X-21)



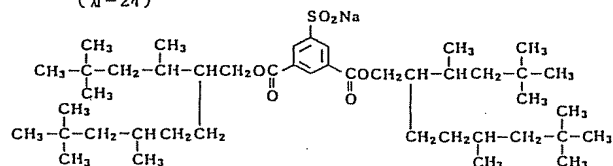
(X-22)



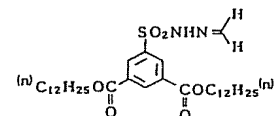
(X-23)



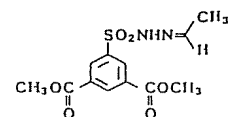
(X-24)



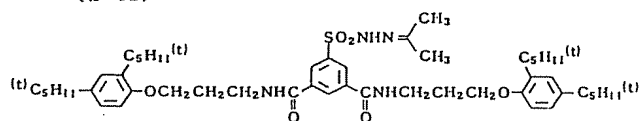
(X-30)



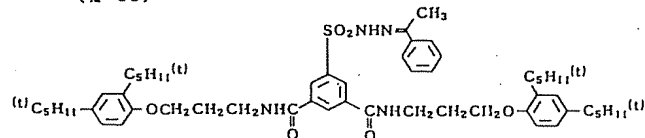
(X-31)



(X-32)



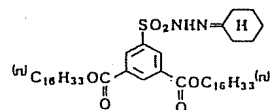
(X-33)



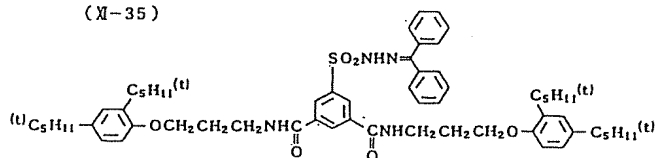


特開平1-106055 (48)

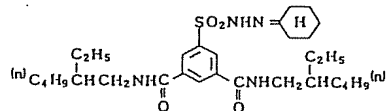
(X-34)



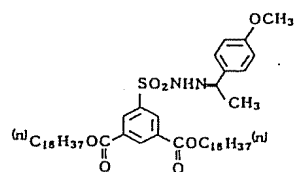
(X-35)



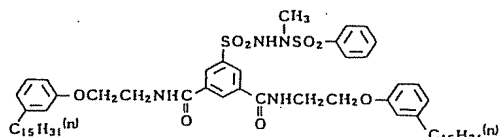
(X-36)



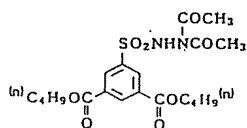
(X-37)



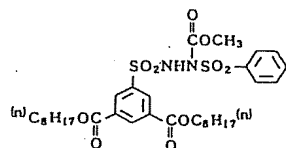
(X-43)



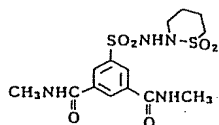
(X-44)



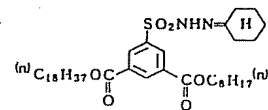
(X-45)



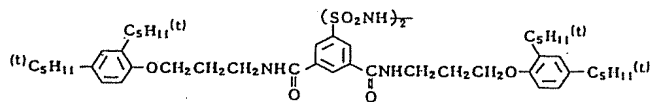
(X-46)



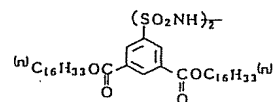
(X-38)



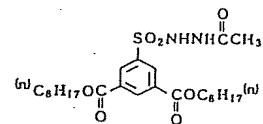
(X-39)



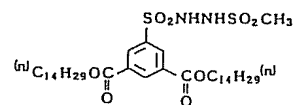
(X-40)



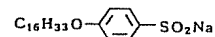
(X-41)



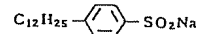
(X-42)



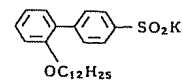
(X-47)



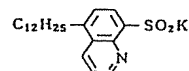
(X-48)



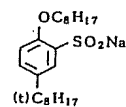
(X-49)



(X-50)

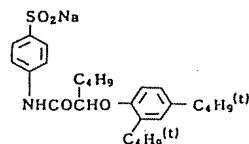


(X-51)

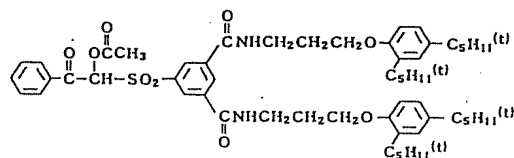


## 特開平1-106055 (49)

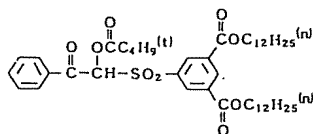
(X-52)



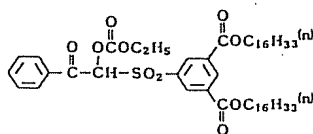
(X-53)



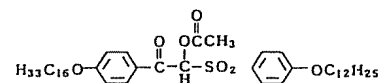
(X-54)



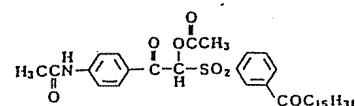
(X-55)



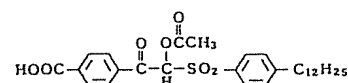
(X-56)



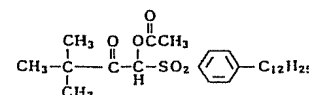
(X-57)



(X-58)



(X-59)



これらの化合物の合成法は特願昭60-29546.6号、同61-23467号、同61-36416号、同61-183919号、同61-183920号記載の方法またはそれに準じた方法で合成することができる。

一般式(XI)で示される化合物は低分子量もしくは水にとけやすいものは処理液に添加し、現像処理の工程で感材の中に取り込ませてもよい。好ましくは感材を製造する段階で感材中に添加する方法である。後者の方法は通常、大気圧中で沸点170℃以上の高沸点溶媒(オイル)単独、あるいは低沸点溶媒単独、または前記オイルと低沸点溶媒との混合溶媒に溶解し、この溶液をゼラチン等の親水性コロイド水溶液に乳化分散して調製される。一般式(XI)で示される化合物は高沸点有機溶媒中に溶けるのが好ましい。この乳化分散物粒子の粒径に特に制限はないが、0.05μ〜0.5μが好ましく、特に0.1μ〜0.3μが好ましい。特に本発明の効果の点で一般式(XI)で示される化合物はカプラーと共乳化するのが

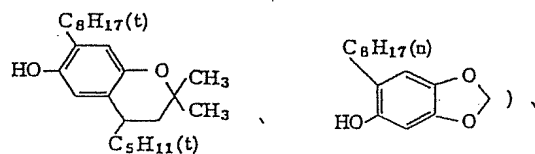
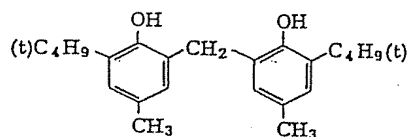
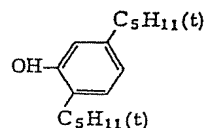
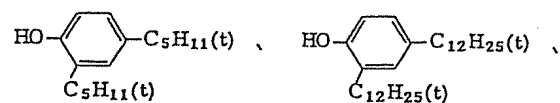
好ましい。この場合オイル/カプラー比としては、重量比で0.00〜2.0であるのが好ましい。

また、一般式(XI)で示される化合物の占める割合は、カプラー1モル当り $1 \times 10^{-2}$ ないし10モル、好ましくは $3 \times 10^{-2}$ ないし5モルである。

前記オイルの具体例としては、例えばフタル酸アルキルエステル(ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、ジイソデシルフタレート、ジメトキシエチルフタレートなど)、リン酸エステル(ジフェニルフォスフェート、トリフェニルフォスフェート、トリクレジルフォスフェート、ジオクチルブチルフォスフェート、モノフェニル-p-tert-ブチルフェニルホスフェート)、クエン酸エステル(例えばアセチルクエン酸トリブチル)、安息香酸エステル(例えば安息香酸オクチル)、アルキルアミド(例えばジエチラウリルアミド、ジブチラウリルアミド)、脂肪酸エステル類(例えばジブトキシエチルサクシネート、

## 特開平1-106055 (50)

ジエチルアゼレート)、トリメシン酸エステル(例えばトリメシン酸トリブチル)、エポキシ環を含む化合物(例えば米国特許第4,540,657号に記載の化合物)、フェノール類(例えば



ラテックスポリマーとしてはアクリル酸、メタアクリル酸およびそのエステル(例えばメチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルメタアクリレート等)、アクリルアミド、メタアクリルアミド、ビニルエステル(例えばビニルアセテート、ビニルプロピオネートなど)、アクリロニトリル、スチレン、ジビニルベンゼン、ビニルアルキルエーテル(例えばビニルエチルエーテル)、マレイン酸エステル(例えばマレイン酸メチルエステル)、N-ビニル-2-ピロリドン、N-ビニルピリジン、2-および4-ビニルピリジンなどのモノマーの単独もしくは2種以上を用いて製造されたラテックスポリマーが用いられる。

一般式(XI)で表わされる化合物を単独あるいはカブラーと共に溶解した溶液を水性保護コロイド溶液中に分散する際に用いる界面活性剤の例としては、サポニンをはじめ、アルキルスルフォコハク酸ナトリウム、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム等が挙げられる。

一般式(XI)で示される化合物は本発明におけ

エーテル類(例えばフェノキシエタノール、ジエチレングリコールモノフェニルエーテル)を挙げることができる。また補充溶媒として用いられる低沸点溶媒としては、大気圧中で沸点約30℃ないし150℃の有機溶媒、例えば酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチルの如き低級アルキルアセテート、プロピオン酸エチル、メタノール、エタノール、2級ブチルアルコール、シクロヘキサノール、フッ化アルコール、メチルイソブチルケトン、β-エトキシエチルアセテート、メチルセロソルブアセテートアセトン、メチルアセトン、アセトニトリル、ジオキサン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、クロロホルム、シクロヘキサン等を挙げることができる。

また、高沸点有機溶媒のかわりにカブラー等の添加剤の油性溶媒(ワックス等のように室温で固体のものも含む)のみならず、ラテックスポリマーを使用できるし、あるいはカブラー、混色防止剤や紫外線吸収剤等、添加剤自身が油性溶媒を兼ねてもかまわない。

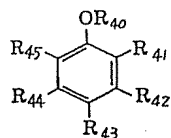
イエローカブラー、マゼンタカブラーまたはシアンカブラーのいずれとも組合わせて用いることができる。なかでも本発明におけるマゼンタカブラーと組合わせて用いると本発明の効果の点で特に好ましい。

これら一般式(XI)で表わされる化合物と組合わせて用いるカブラーは銀イオンに対し4当量であっても2当量であってもよく、また、ポリマー、オリゴマー状であってもよい。さらに組合せて用いるカブラーが本発明におけるカブラー単独であっても、本発明におけるカブラーを少なくとも1種含む2種類以上の混合であってもよい。

本発明の化合物は公知の退色防止剤と併用して用いてもよく、特に好ましい退色防止剤としては(i)一般式(XII)で表わされる芳香族化合物、(ii)一般式(XIII)で表わされるアミン化合物、または(iii)銅、コバルト、ニッケル、パラジウム、または白金を中心金属とし、かつ2座以上の配座を有する有機配位子とを少なくとも一つ有す

る金属錯体である。

一般式 (XII)



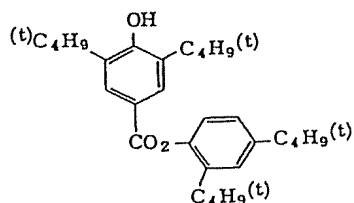
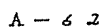
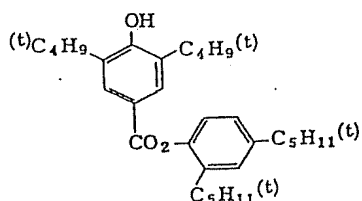
式中、 $R_{40}$ は水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、または

- Si  $\begin{cases} R_{46} \\ R_{47} \\ R_{48} \end{cases}$ を表わす。ここで  $R_{46}$ 、 $R_{47}$ および

R<sub>48</sub>は互いに同一でも異なってもよく、それぞれアルキル基、アルケニル基、アリール基、アルコキシ基、アルケノキシ基、またはアリールオキシ基を表わす。R<sub>41</sub>、R<sub>42</sub>、R<sub>43</sub>、R<sub>44</sub>およびR<sub>45</sub>は互いに同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、アシルアミノ基、アルキルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、ハロゲン原

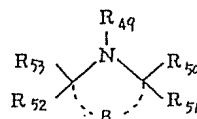
一般式 (XII)、一般式 (XIII) の各基のうち、アルキル、アリールまたはヘテロ環を部分的にでも含む基はさらに置換基で置換されてもよい。

これらの具体的化合物の代表例としては、特願昭60-233869号明細書第49頁～63頁に記載された化合物A-1～60やその他下記の化合物を挙げることができる。

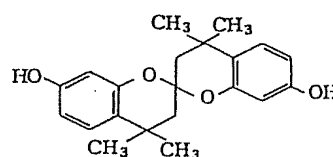
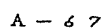
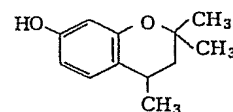
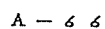
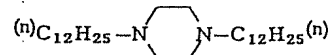
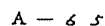
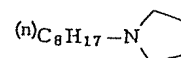
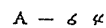
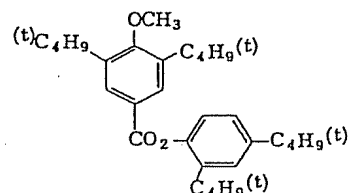
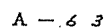


子または $-O-R_{40}'$ を表わす。ここで $R_{40}'$ は $R_{40}$ で表わした基を表わす。 $R_{40}$ と $R_{41}$ とが互いに結合して5員環、6員環またはスピロ環を形成してもよい。 $R_{41}$ と $R_{42}$ または $R_{42}$ と $R_{43}$ が互いに結合して5員環、6員環またはスピロ環を形成してもよい。

一般式 (XII)

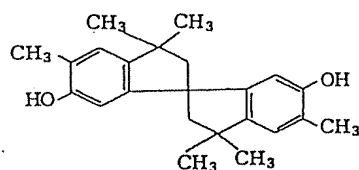


式中、 $R_{49}$ は水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アシル基、スルホニル基、スルフィニル基、オキシラジカル基またはヒドロキシル基を表わす。 $R_{50}$ 、 $R_{51}$ 、 $R_{52}$ および $R_{53}$ は同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子、アルキル基を表わす。 $B$ は5員、6員もしくは7員環を形成するのに必要な非金属原子群を表わす。

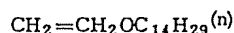


## 特開平1-106055 (52)

A-68



A-69



合物（例えば特開昭46-2784号に記載のもの）、ケイヒ酸エステル化合物（例えば米国特許第3,705,805号、同3,707,375号に記載のもの）、ブタジエン化合物（例えば米国特許4,045,229号に記載のもの）、あるいはベンゾオキシドール化合物（例えば米国特許第3,700,455号に記載のもの）を用いることができる。紫外線吸収性のカブラー（例えばα-ナフトール系のシアン色素形成カブラー）や、紫外線吸収性のポリマーなどを用いてもよい。これらの紫外線吸収剤は特定の層に媒染されていてもよい。

本発明を用いて作られた感光材料には、親水性コロイド層にフィルター染料として、あるいはイラジエーション防止その他種々の目的で水溶性染料を含有していてもよい。このような染料には、オキソノール染料、ヘミオキソノール染料、スチリル染料、メロシアニン染料、シアニン染料及びアゾ染料が包含される。なかでもオキソノール染料；ヘミオキソノール染料及びメロシアニン染料

一般式（Ⅻ）、（Ⅼ）で表わされる化合物は、カブラーに対して、10～400モル％、好ましくは30～300モル％添加される。一方、金属錯体はカブラーに対して1～100モル％、好ましくは3～40モル％添加される。

本発明を用いて作られる感光材料は、色カブリ防止剤として、ハイドロキノン誘導体、アミノフェノール誘導体、没食子酸誘導体、アスコルビン酸誘導体などを含有してもよい。

その他色素画像安定化剤として、例えば特開昭59-125732号や特開昭60-262159号明細書などに記載のカテコール誘導体も用いることができる。

本発明を用いて作られる感光材料には、親水性コロイド層に紫外線吸収剤を含んでもよい。例えば、アリール基で置換されたベンゾトリアゾール化合物（例えば米国特許第3,533,794号に記載のもの）、4-チアゾリドン化合物（例えば米国特許第3,314,794号、同3,352,681号に記載のもの）、ベンゾフェノン化

が有用である。

本発明の感光材料の乳剤層に用いることのできる結合剤または保護コロイドとしては、ゼラチンを用いるのが有利であるが、それ以外の親水性コロイドも単独あるいはゼラチンと共に用いることができる。

本発明においてゼラチンは石灰処理されたものでも、酸を使用して処理されたものでもどちらでもよい。ゼラチンの製法の詳細はアーサー・ヴァイス著、ザ・マクロモレキュラー・ケミストリー・オブ・ゼラチン（アカデミック・プレス、1964年発行）に記載がある。

本発明に用いられる写真感光材料の写真乳剤層にはハロゲン化銀として臭化銀、沃臭化銀、沃塩臭化銀、塩臭化銀及び塩化銀のいずれを用いてもよい。

写真乳剤中のハロゲン化銀粒子の平均粒子サイズ（球状または球に近似の粒子の場合は粒子直径、立方体粒子の場合は稜長を粒子サイズとし、投影面積に基づく平均で表わす。）は特に問わな

## 特開平1-106055 (53)

いが2  $\mu$ 以下が好ましい。

粒子サイズは狭くても広くてもいずれでもよいが、変動率15%以下の単分散乳剤の使用が好ましい。

写真乳剤層中のハロゲン化銀粒子は、立方体、八方体のような規則的な結晶体を有するものでもよく、また球状、板状などのような変則的な結晶体をもつもの、あるいはこれらの結晶形の複合形でもよい。種々の結晶形の粒子の混合から成ってもよい。なかでも正常晶乳剤の使用が好ましい。

また粒子の直径がその厚みの5倍以上の平板のハロゲン化銀粒子が全投影面積の50%以上を占めるような乳剤を使用してもよい。

ハロゲン化銀粒子は内部と表層とが異なる相をもっていてよい。また潜像が主として表面に形成されるような粒子でもよく、粒子内部に主として形成されるような粒子であってもよい。

ハロゲン化銀粒子形成または物理熟成の過程において、カドミウム塩、亜鉛塩、タリウム塩、鉛

デン類、たとえばトリアザインデン類、テトラアザインデン類（特に4-ヒドロキシ置換（1, 3, 3a, 7）テトラアザインデン）、ペンタアザインデン類など；ベンゼンチオスルホン酸、ベンゼンスルフィン酸、ベンゼンスルホン酸アミド等のようなカブリ防止剤または安定剤として知られた多くの化合物を加えることができる。

本発明は、支持体上に少なくとも2つの異なる分光感度を有する多層多色写真材料にも適用できる。多層天然色写真材料は、通常支持体上に赤感性乳剤層、緑感性乳剤層及び青感性乳剤層を各々少なくとも一つ有する。これらの層の順序は必要に応じて任意に選べる。赤感性乳剤層にシアン形成カブラーを、緑感性乳剤層にマゼンタ形成カブラーを、青感性乳剤層にイエロー形成カブラーをそれぞれ含むのが通常であるが、場合により異なる組合せをとることもできる。

本発明に用いる支持体としては通常、写真感光材料に用いられているセルロースナイトレートフィルム、セルロースアセテートフィルム、セル

塩、イリジウム塩またはその錯塩、ロジウム塩またはその錯塩、鉄塩または鉄錯塩などを共存させてもよい。

ハロゲン化銀乳剤は、通常は化学増感される。

本発明に用いられる写真乳剤には、感光材料の製造工程、保存中あるいは写真処理中のカブリを防止し、あるいは写真性能を安定化させる目的で、種々の化合物を含有させることができる。すなわちアゾール類、例えばベンゾチアゾリウム塩、ニトロイミダゾール類、ニトロベンズイミダゾール類、クロロベンズイミダゾール類、プロモベンズイミダゾール類、メルカプトチアゾール類、メルカプトベンゾチアゾール類、メルカプトベンズイミダゾール類、メルカプトチアジアゾール類、アミノトリアゾール類、ベンゾトリアゾール類、ニトロベンゾトリアゾール類、メルカプトテトラゾール類（特に1-フェニル-5-メルカプトテトラゾールなど）、メルカプトビリミジン類、メルカプトトリアジン類など；例えばオキサドリンチオンのようなチオケト化合物；アザイン

ロースアセテートブチレートフィルム、セルロースアセテートプロピオネートフィルム、ポリスチレンフィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリカーボネートフィルム、その他これらの積層物、障ガラスフィルム、紙、等がある。バライタ又は $\alpha$ -オレフィンポリマー、特にポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンブテンコポリマー等、炭素原子2～10の $\alpha$ -オレフィンのポリマーを塗布またはラミネートした紙、 $TiO_2$ のような反射材料を含む塩化ビニル樹脂、特公昭47-19068号に示されるような表面を粗面化することによって他の高分子物質との密着性を良好したプラスチックフィルム等の支持体も良好な結果を与える。また、紫外線硬化性の樹脂を使用することもできる。

これらの支持体は、感光材料の目的に応じて透明なもの又は不透明なものを選択する。また染料または顔料を添加して着色透明にすることもできる。

不透明支持体には、紙の如く元来不透明なもの

## 特開平1-106055 (54)

のほか、透明フィルムに染料や酸化チタンの如き顔料等を加えたもの、あるいは特公開47-19068号に示されるような方法で表面処理したプラスチックフィルム、さらにはカーボンブラック、染料等を加えて完全に遮光性とした紙又はプラスチックフィルム等も含まれる。支持体には下塗層を設けるのが普通である。接着性をさらに良好化させるため支持体表面をコロナ放電、紫外線照射、火焰処理等の予備処理をしてもよい。

本発明のカラー写真をつくるのに適用できるカラー感光材料は、通常のカラー感光材料、特にプリント用カラー感光材料が好適である。

本発明の感光材料の現像処理に用いる発色現像液は、好ましくは前記の芳香族第一級アミン系発色現像主薬を主成分とするアルカリ性水溶液である。

発色現像液は、アルカリ金属の炭酸塩、ホウ酸塩もしくはリン酸塩のようなpH緩衝剤、臭化物塩、沃化物塩、ベンズイミダゾール類、ベンゾチアゾール類もしくはメルカプト化合物のような現

1. 1-ジホスホン酸、ニトリロ-N, N, N'-トリメチレンホスホン酸、エチレンジアミン-N, N, N', N'-テトラメチレンホスホン酸、エチレンジアミン-ジ-(o-ヒドロキシフェニル酢酸)及びそれらの塩を代表例として挙げることができる。

また反転処理を実施する場合は通常黑白現像を行ってから発色現像する。この黑白現像液には、ハイドロキノンなどのジヒドロキシベンゼン類、1-フェニル-3-ピラゾリドンなどの3-ピラゾリドン類またはN-メチル-p-アミノフェノールなどのアミノフェノール類など公知の黑白現像主薬を単独であるいは組み合わせて用いることができる。

これらの発色現像液及び黑白現像液のpHは9~12であることが一般的である。またこれらの現像液の補充量は、処理するカラー写真感光材料にもよるが、一般に感光材料1㎡当り3ℓ以下であり、補充液中の臭化物イオン濃度を低減させておくことにより500ppm以下にすることもでき

像抑制剤またはカブリ防止剤などを含むのが一般的である。また必要に応じて、ヒドロキシルアミン、ジエチルヒドロキシルアミン、亜硫酸塩ヒドラジン類、フェニルセミカルバジド類、トリエタノールアミン、カテコールスルホン酸類、トリエチレンジアミン(1, 4-ジアザビスクロ[2, 2, 2]オクタン)類の如き各種保恒剤、エチレングリコール、ジエチレングリコールのような有機溶剤、ベンジルアルコール、ポリエチレングリコール、四級アンモニウム塩、アミン類のような現像促進剤、色素形成カブラー、競争カブラー、ナトリウムボロンハイドライドのようなカブラセ剤、1-フェニル-3-ピラゾリドンのような補助現像主薬、粘性付与剤、アミノポリカルボン酸、アミノポリホスホン酸、アルキルホスホン酸、ホスホノカルボン酸に代表されるような各種キレート剤、例えば、エチレンジアミン四酢酸、ニトリロ三酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、シクロヘキサンジアミン四酢酸、ヒドロキシエチルイミノジ酢酸、1-ヒドロキシエチリデン-

る。補充量を低減する場合には処理槽の空気と接触面積を小さくすることによって液の蒸発、空気酸化を防止することが好ましい。また現像液中の臭化物イオンの蓄積を抑える手段を用いることにより補充量を低減することもできる。

発色現像後の写真乳剤層は通常漂白処理される。漂白処理は定着処理と同時にに行われてもよいし(漂白定着処理)、個別に行われてもよい。さらに処理の迅速化を図るため、漂白処理後漂白定着処理する処理方法でもよい。さらに二槽の連続した漂白定着浴で処理すること、漂白定着処理の前に定着処理すること、または漂白定着処理後漂白処理することも目的に応じ任意に実施できる。漂白剤としては、例えば鉄(Ⅲ)、コバルト(Ⅲ)、クロム(VI)、銅(Ⅱ)などの多価金属の化合物、過酸類、キノン類、ニトロ化合物等が用いられる。代表的漂白剤としてはフェリシアン化物；重クロム酸塩；鉄(Ⅲ)もしくはコバルト(Ⅲ)の有機錯塩、例えばエチレンジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、シクロヘキサ

特開平1-106055 (55)

ジアミン四酢酸、メチルイミノ二酢酸、1, 3-ジアミノプロピン四酢酸、グリコールエーテルジアミン四酢酸、などのアミノポリカルボン酸類もしくはクエン酸、酒石酸、リンゴ酸などの錯塩；過硫酸塩；臭素酸塩；過マンガン酸塩；ニトロベンゼン類などを用いることができる。これらのうちエチレンジアミン四酢酸鉄（Ⅲ）錯塩を始めとするアミノポリカルボン酸鉄（Ⅲ）錯塩及び過硫酸塩は迅速処理と環境汚染防止の観点から好ましい。さらにアミノポリカルボン酸鉄（Ⅲ）錯塩は漂白液においても、漂白定着液においても特に有用である。これらのアミノポリカルボン酸鉄（Ⅲ）錯塩を用いた漂白液又は漂白定着液のpHは通常5、5～8であるが、処理の迅速化のために、さらに低いpHで処理することもできる。

漂白液、漂白定着液及びそれらの前浴には、必要に応じて漂白促進剤を使用することができる。有用な漂白促進剤の具体例は、次の明細書に記載されている；米国特許第3, 893, 858号、西独特許第1, 290, 812号、同2, 05

-163940号記載の化合物；臭化物イオン等が使用できる。なかでもメルカプト基またはジスルフィド基を有する化合物が促進効果が大きい観点で好ましく、特に米国特許第3, 893, 858号、西独特許第1, 290, 812号、特開昭53-95630号に記載の化合物が好ましい。さらに、米国特許第4, 552, 834号に記載の化合物も好ましい。これらの漂白促進剤は感材中に添加してもよい。撮影用のカラー感光材料を漂白定着するときこれらの漂白促進剤は特に有効である。

定着剤としてはチオ硫酸塩、チオシアン酸塩、チオエーテル系化合物、チオ尿素類、多量の沃化物塩等を挙げることができるが、チオ硫酸塩の使用が一般的であり、特にチオ硫酸アンモニウムが最も広範に使用できる。漂白定着液の保恒剤としては、亜硫酸塩や重亜硫酸塩あるいはカルボニル重亜硫酸付加物が好ましい。

本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料は脱銀処理後、水洗及び／又は安定工程を経るのが一

9, 988号、特開昭53-32736号、同53-57831号、同53-37418号、同53-72623号、同53-95630号、同53-95631号、同53-104232号、同53-124424号、同53-141623号、同53-28426号、リサーチ・ディスクロージャーNo.17129号（1978年7月）などに記載のメルカプト基またはジスルフィド基を有する化合物；特開昭50-140129号に記載のチアゾリジン誘導体；特公昭45-8506号、特開昭52-20832号、同53-32735号、米国特許第3, 706, 561号に記載のチオ尿素誘導体；西独特許第1, 127, 715号、特開昭58-16235号に記載の沃化物塩；西独特許第966, 410号、同2, 748, 430号に記載のポリオキシエチレン化合物類；特公昭45-8836号記載のポリアミン化合物；その他特開昭49-42434号、同49-59644号、同53-94927号、同54-35727号、同55-26506号、同58

般的である。水洗工程での水洗水量は、感光材料の特性（例えばカプラー等使用素材による）、用途、さらには水洗水温、水洗タンクの数（段数）、向流、順流等の補充方式、その他種々の条件によって広範囲に設定し得る。このうち、多段向流方式における水洗タンク数と水量の関係は、Journal of the Society of Motion Picture and Television Engineers 第64巻、p. 248～253（1955年5月号）に記載の方法で求めることができる。

前記文献に記載の多段向流方式によれば、水洗水量を大幅に減少し得るが、タンク内における水の滞留時間の増加により、バクテリアが繁殖し、生成した浮遊物が感光材料に付着する等の問題が生じる。本発明のカラー感光材料の処理において、このような問題の解決策として、特願昭61-131632号に記載のカルシウムイオン、マグネシウムイオンを低減させる方法を求めて極めて有効に用いることができる。また、特開昭57-8542号に記載のイソチアゾン化合物やサ



## 特開平1-106055 (56)

イアベンダゾール類、塩素化イソシアヌール酸ナトリウム等の塩素系殺菌剤、その他ベンゾトリアゾール等、堀口博著「防菌防霉剤の化学」、衛生技術会編「微生物の滅菌、殺菌、防菌技術」、日本防菌防霉学会編「防菌防霉剤事典」に記載の殺菌剤を用いることもできる。

本発明の感光材料の処理における水洗水のpHは4～9であり、好ましくは5～8である。水洗水温、水洗時間も、感光材料の特性、用途等で種々設定し得るが、一般には、15～45℃で20秒～10分、好ましくは25～40℃で30秒～5分の範囲が選択される。さらに本発明の感光材料は上記水洗に代わり直接安定液によって処理することもできる。このような安定化処理においては、特開昭57-8543号、同58-14834号、同60-220345号に記載の公知の方法は全て用いることができる。

また、前記水洗処理に続いてさらに安定化処理する場合もあり、その例として、撮影用カラー感光材料の最終浴として使用されるホルマリンと界

1-フェニル-3-ピラゾリドン類を内蔵してもよい。典型的な化合物は特開昭56-64339号、同57-144547号および同58-115438号等に記載されている。

本発明における各種処理液は10℃～50℃において使用される。通常は33℃～38℃の温度が標準的であるが、より高温にして処理を促進し処理時間を短縮したり、逆により低温にして画質の向上や処理液の安定性の改良を達成することができる。また、感光材料の脱銀のため西独特許第2,226,770号または米国特許第3,674,499号に記載のコバルト補力もしくは過酸化水素補力を用いた処理を行ってもよい。

### (発明の効果)

本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料は、発色現像、漂白定着処理後に長期間保存、展示されても白地が変色しないカラー写真を与えるという優れた効果を奏する。

また、本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料によれば発色現像・漂白・定着処理後に感光材

面活性剤を含有する安定液を挙げることができる。この安定液にも各種キレート剤や防霉剤を加えることもできる。

上記水洗及び／又は安定液の補充に伴うオーバーフロー液は脱銀工程等他の工程において再利用することもできる。

本発明のハロゲン化銀カラー感光材料には処理の簡略化及び迅速化の目的で発色現像主薬を内蔵してもよい。内蔵するためには、発色現像主薬の各種ブレカーサーを用いるのが好ましい。例えば米国特許第3,342,597号記載のインドアニリン系化合物、同第3,342,599号、リサーチ・ディスクロージャー14850号及び同15159号記載のシッフ塩基型化合物、同13924号記載のアルドール化合物、米国特許第3,719,492号記載の金属塩錯体、特開昭53-135628号記載のウレタン系化合物を挙げることができる。

本発明のハロゲン化銀カラー感光材料は、必要に応じて、発色現像を促進する目的で、各種の

料中に持ち込まれた残存発色現像主薬による色素画像の劣化が防止されたカラー写真を得ることができる。

さらに本発明によればランニング状態の処理液、水洗量の少ないもしくは無水洗処理液、ベンジルアルコールを実質的に含まない発色現像液等の処理液成分が感光材料中へ持ち込まれる量の多い処理液、あるいはその他発色現像に負担をかける処理液等で処理しても残存する芳香族アミン発色現像薬に基づく画像劣化およびステインの発生等これによって生ずる副作用を防止したカラー感光材料のカラー画像形成を行うことができる。

### (実施例)

以下に本発明を実施例により詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

#### 実施例1

ポリエチレンで両面ラミネートした紙支持体の上に以下に示す層構成の多層カラー印画紙を作製した。塗布液は下記のようにして調製した。

## 特開平1-106055 (57)

## 第一層塗布液調製

イエローカブラー (E x Y) 19.1 g および  
退色防止剤 (C p d - 1) 2.20 g に酢酸エ  
チル 27.2 cc および溶媒 (S o l v - 1)  
7.7 cc を加え溶解し、この溶液を 10 % トデ  
シルベンゼンスルホン酸ナトリウム 8 cc を含む  
10 % ゼラチン水溶液 185 cc に乳化分散させ  
た。一方ハロゲン化銀乳剤 (1) に下記に示す青  
感性増感色素を銀 1 モル当り  $5.0 \times 10^{-4}$  モル  
加えたものを調製した。前記の乳化分散物とこの  
乳剤とを混合溶解し、以下に示す組成となるよう  
に第一層塗布液を調製した。第二層から第七層用  
の塗布液も第一層塗布液と同様の方法で調製し  
た。各層のゼラチン硬化剤としては、1-オキシ  
-3,5-ジクロロ-s-トリアジンナトリウム  
塩を用いた。

用いたハロゲン化銀乳剤 (1) は以下のように  
して調製した。

## (6 液)

K B r	6.7.20 g
N a C l	8.26 g
K <sub>2</sub> I r C l <sub>6</sub> (0.001%)	0.7 ml
H <sub>2</sub> O を加えて	320 ml

## (7 液)

A g N O <sub>3</sub>	120 g
N H <sub>4</sub> N O <sub>2</sub> (50%)	2 ml
H <sub>2</sub> O を加えて	320 ml

(1 液) を 75 °C に加熱し、(2 液) と (3 液) を添加した。その後、(4 液) と (5 液) を 9 分間攪やして同時添加した。さらに 10 分後、(6 液) と (7 液) を 45 分間攪やして同時添加した。添加 5 分後、温度を下げ、脱塩した。水と分散ゼラチンを加え pH を 6.2 に合わせて、平均粒子サイズ 1.01 μm、変動係数 (標準偏差を平均粒子サイズで割った値:  $s/\bar{d}$ ) 0.08、臭化銀 80 モル% の単分散立方体塩臭化銀乳剤を得た。この乳剤にチオ硫酸ナトリウムで最適に化学増感を施した。

## (1 液)

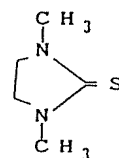
H <sub>2</sub> O	1000 ml
N a C l	5.5 g
ゼラチン	25 g

## (2 液)

硫酸 (1 N)	20 ml
----------	-------

## (3 液)

下記の化合物 (1 %)	2 ml
--------------	------



## (4 液)

K B r	2.80 g
N a C l	0.34 g
H <sub>2</sub> O を加えて	140 ml

## (5 液)

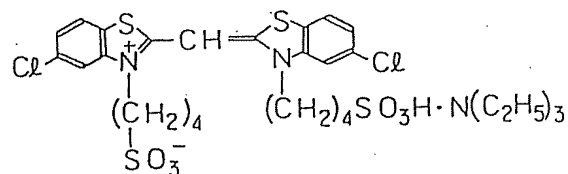
A g N O <sub>3</sub>	5 g
H <sub>2</sub> O を加えて	140 ml

緑感性及び赤感性乳剤層の塩臭化銀乳剤 (2) 及び (3) についても同様の方法により、薬品量、温度及び時間を変えることによって調製した。

乳剤 (2) は、粒子サイズ 0.45 μm、変動係数 0.07 の臭化銀 80 モル%、乳剤 (3) は粒子サイズ 0.51 μm、変動係数 0.07 の臭化銀 70 モル% の単分散立方体塩臭化銀乳剤であった。

各層の分光増感色素としては下記のものを用いた。

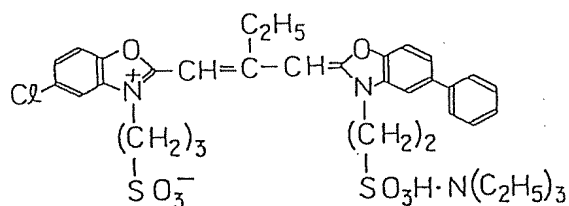
青感性乳剤層:



(乳剤 1 モル当り  $5.0 \times 10^{-4}$  モル)

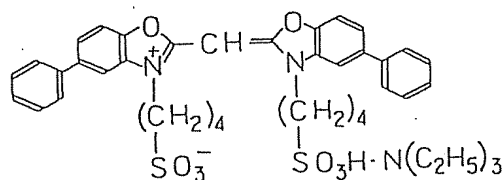
特開平1-106055 (58)

緑感性乳剤層：



(乳剤1モル当り  $4.0 \times 10^{-4}$  モル)

および



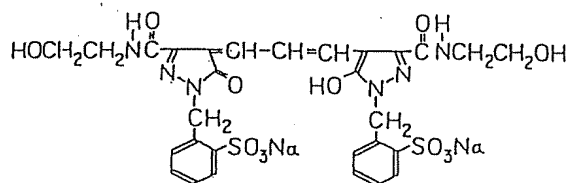
(乳剤1モル当り  $7.0 \times 10^{-5}$  モル)

トラザインデンをそれぞれハロゲン化銀1モル当り  $1.2 \times 10^{-2}$  モル、 $1.1 \times 10^{-2}$  モル添加した。

また緑感性乳剤層に対し、1-(5-メチルウレイドフェニル)-5-メルカプトテトラゾールをハロゲン化銀1モル当り  $1.0 \times 10^{-3}$  モル添加した。

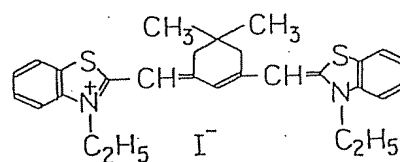
また赤感性乳剤層に対し、2-アミノ-5-メルカプト-1,3,4-チアジアゾールをハロゲン化銀1モル当り  $1.0 \times 10^{-4}$  モル添加した。

またイラジエーション防止染料として下記の染料を用いた。



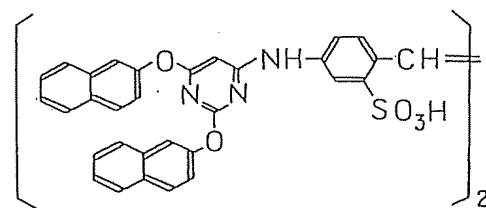
および

赤感性乳剤層：

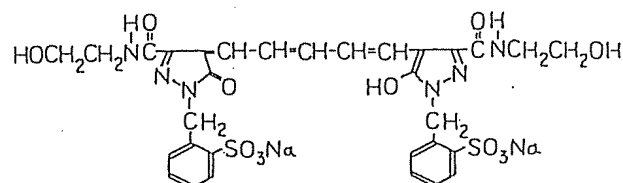


(乳剤1モル当り  $0.9 \times 10^{-4}$  モル)

赤感性乳剤層に対しては、下記の化合物をハロゲン化銀1モル当り  $2.6 \times 10^{-3}$  モル添加した。



また青感性乳剤層、緑感性乳剤層に対し、4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テ



以下に各層の組成を示す。数字は塗布量 (g/m<sup>2</sup>) を、ハロゲン化銀乳剤は銀換算塗布量を表わす。

(層構成)

支持体

ポリエチレンで両面ラミネートした紙支持体

(第一層側のポリエチレンに白色顔料(TiO<sub>2</sub>)と

青味染料(群青)を含む)

第一層(青感性)

ハロゲン化銀乳剤(1)	0.26
ゼラチン	1.20
イエローカブラー(E x Y)	0.66
色像安定剤(C p d - 1)	0.04
溶媒(S o l v - 1)	0.26

## 特開平1-106055 (59)

## 第二層 (混色防止層)

ゼラチン	0.99
混色防止剤 (Cpd-2)	0.08

## 第三層 (緑感層)

ハロゲン化銀乳剤 (2)	0.13
ゼラチン	1.90
マゼンタカプラー (ExM)	0.34
色像安定剤 (Cpd-3)	0.21
安定剤 (Cpd-4)	0.01
溶媒 (Solv-2)	0.69

## 第四層 (紫外線吸収層)

ゼラチン	1.58
紫外線吸収剤 (UV-1)	0.65
混色防止剤 (Cpd-5)	0.05
溶媒 (Solv-3)	0.24

## 第五層 (赤感層)

ハロゲン化銀乳剤 (3)	0.22
ゼラチン	1.02
シアンカプラー (ExC)	0.30
色像安定剤 (Cpd-6)	0.08

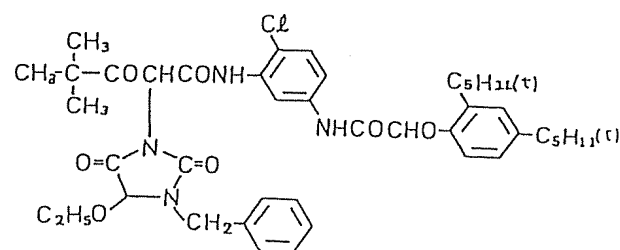
階調調節剤 (Cpd-7)	0.01
ポリマー (Cpd-8)	0.30
溶媒 (Solv-4)	0.20

## 第六層 (紫外線吸収層)

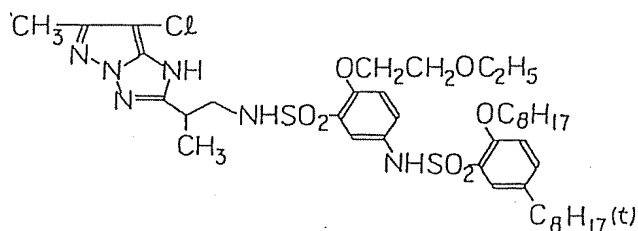
ゼラチン	0.53
紫外線吸収剤 (UV-1)	0.22
溶媒 (Solv-3)	0.08

## 第七層 (保護層)

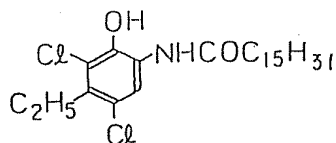
ゼラチン	1.33
ポリビニルアルコールのアクリル 変性共重合体 (変性度17%)	0.17
流動パラフィン	0.03
(ExY) イエローカプラー	



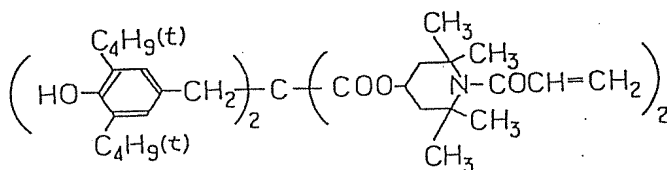
## (ExM) マゼンタカプラー



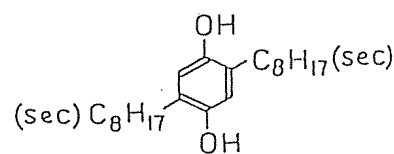
## (ExC) シアンカプラー



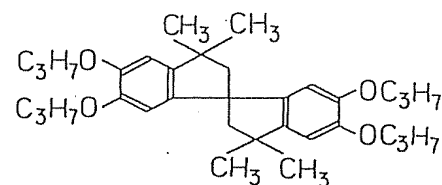
## (Cpd-1) 色像安定剤



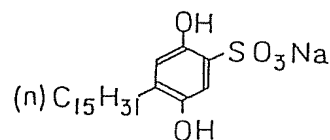
## (Cpd-2) 混色防止剤



## (Cpd-3) 色像安定剤

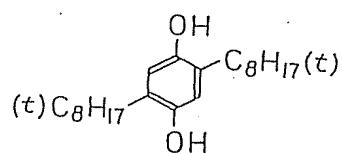


## (Cpd-4) 安定剤

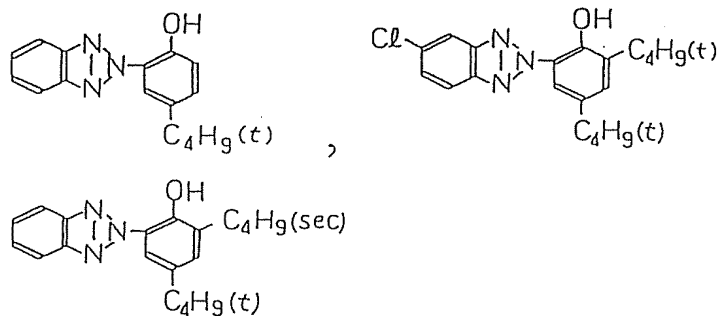


## 特開平1-106055 (60)

## (Cpd-5) 混色防止剤

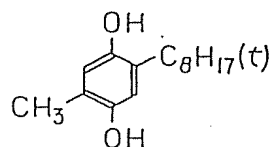


## (Cpd-6) 色像安定剤

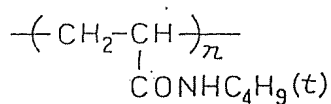


の 4 : 2 : 5 混合物 (重量比)

## (Cpd-7) 階調調節剤

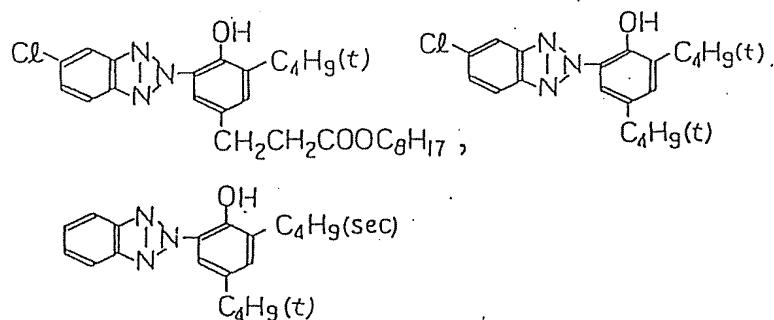


## (Cpd-8) ポリマー



平均分子量：60,000

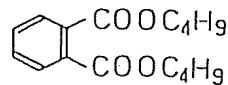
## (UV-1) 紫外線吸収剤



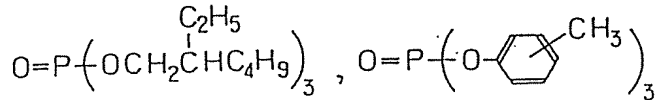
の 9 : 2 : 9 混合物 (重量比)

## 特開平1-106055 (61)

(Solv-1) 溶媒

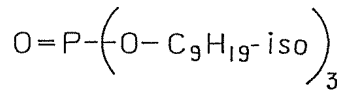


(Solv-2) 溶媒

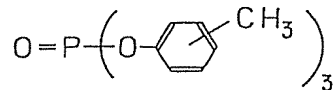


の 2 : 1 混合物 (容量比)

(Solv-3) 溶媒

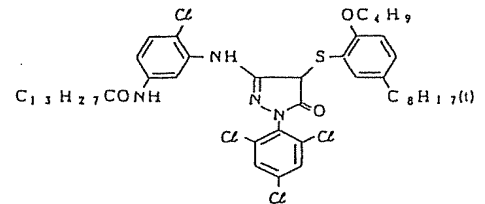


(Solv-4) 溶媒



このようにして作製した多層カラー印画紙を試料 No. 1 とした。

次に上記の層構成のうち、第三層 (緑感層) のマゼンタカプラー (ExM) のみを比較カプラー (M-1) に置き換えて、試料 No. 2 を作製した。このときカプラー量はマゼンタカプラー (ExM) と等モルとした。比較カプラー (M-1)



さらに、同様にして本発明のマゼンタカプラーに置き換えて、試料 No. 3 ~ No. 13 を作製した。

この試料 No. 1 ~ 13 に感光計 (富士写真フィルム株式会社製 FWH 型、光源の色温度 3200 K) を用いて、三色分解フィルターを通してセン

シトメトリー用の階調露光を与えた。

この時の露光は 0.1 秒の露光時間で 250 CMS の露光量になるように行った。この後、以下に示すような処理工程で処理を行った。

ただし、以下の処理工程は本発明の効果を明確にするために現像主薬、その他の処理液成分が残存しやすく、ステインの出やすい処理工程となっている。

処理工程	温度	時間
発色現像	33℃	3分30秒
漂白定着	33℃	1分30秒
水洗	20~25℃ (無攪拌)	1分
乾燥	50~80℃	2分

各処理液の成分は下記の通りである。

発色現像液	
ニトリロトリ酢酸・3Na	2.0g
ベンジルアルコール	15ml
ジエチレングリコール	10ml
亜硫酸ナトリウム	0.2g

臭化カリウム	0.5g
ヒドロキシルアミン硫酸塩	3.0g
4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-[β-(メタン スルホンアミド)エチル]-	
p-フェニレンジアミン硫酸塩	6.5g
炭酸ナトリウム (1水塩)	30g
水を加えて	1000ml
(pH 10.1)	

漂白定着液

前記の発色現像液	400ml
チオ硫酸アンモニウム (70wt%)	150ml
亜硫酸ナトリウム	12g
(EDTA) Fe ナトリウム	36g
(EDTA)・2ナトリウム	4g
水を加えて	1000ml
1N 硫酸にて pH 7.0 に調整	

上記組成液を 1 時間エアレーションした後、使用した。

特開平1-106055 (62)

注) 上記漂白定着液は、ランニング状態において発色現像液が感材に付着して、漂白定着液に多量持ち込まれる等の原因で液組成が変化した悪い条件の場合を想定したものである。

次に現像処理済みの上記試料 No. 1 ~ No. 13 のそれぞれについて、現像処理してから1時間後、富士式自記濃度計を用いて緑色光にて非画像部のマゼンタ反射濃度(ステイン)を測定した後、60℃70%RH条件下に2週間放置した場合と、室温にて3ヶ月放置した場合のそれぞれについて再び非画像部のマゼンタ反射濃度(ステイン)を同様に測定した。

第1表に上記の結果及び処理後1時間からのマゼンタステインの増加分(ΔDg)を示す。

第1表

試料 No.	マゼンタカブラー	マゼンタ反射濃度		
		1時間後	2週間後 60℃-70% (ΔDg)	3ヶ月後 室温 (ΔDg)
1	(ExM)	0.12	0.35(0.23)	0.28(0.16)
2	(M-1)	0.20	0.53(0.33)	0.35(0.15)
3	(Y-7)	0.15	0.23(0.08)	0.19(0.04)
4	(V-2)	0.11	0.15(0.04)	0.14(0.03)
5	(V-3)	0.11	0.16(0.05)	0.14(0.03)
6	(V-6)	0.12	0.16(0.04)	0.14(0.02)
7	(V-7)	0.11	0.16(0.05)	0.14(0.03)
8	(V-10)	0.11	0.15(0.04)	0.13(0.02)
9	(V-12)	0.12	0.16(0.04)	0.14(0.02)
10	(V-13)	0.12	0.16(0.04)	0.14(0.02)
11	(V-15)	0.12	0.16(0.04)	0.14(0.02)
12	(V-25)	0.11	0.16(0.07)	0.15(0.04)
13	(V-26)	0.12	0.19(0.07)	0.16(0.04)

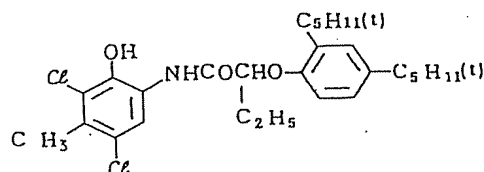
第1表において、試料 No. 1、2 は比較例であり、試料 No. 3 ~ 13 は本発明の実施例である。

第1表に示した結果から明かなように、本発明のカブラーを用いた場合、処理後経時によるステイン発生が顕著に防止されていることがわかる。

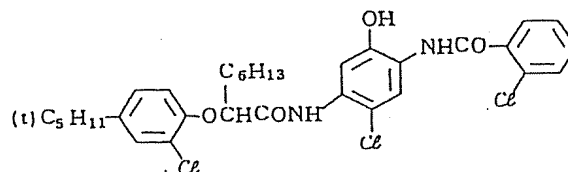
実施例2

実施例1で示した試料 No. 1 の層構成のうち、第五層のシアンカブラー(ExC)を下記第2表に示すように比較カブラーおよび本発明のシアンカブラーに置き換え、試料 No. 21 ~ 29 を作製した。

比較カブラー(C-1)



比較カブラー(C-2)



実施例1と同様にして現像処理を行い、処理済みの試料 No. 21 ~ 29 のそれぞれについて現像処理してから1時間後、富士式自記濃度計を用いて赤色光にて非画像部のシアン反射濃度(ステイン)を測定した後、60℃70%RH条件下に2週間放置した場合と、室温にて3ヶ月放置した場合のそれぞれについて、再び非画像部のシアン反射濃度(ステイン)を同様に測定した。

第2表に上記の結果及び処理後1時間からのシアンステインの増加分(ΔDr)を示す。

特開平1-106055 (63)

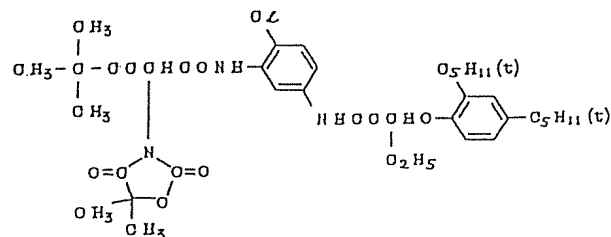
第2表において、試料No. 21、22、23は比較例であり、試料No. 24～29は本発明の実施例である。

第2表の結果から、本発明のカプラーを用いた場合、処理後経時によるステイン発生が顕著に防止されていることが明らかである。

実施例3

実施例1で示した試料No. 1の層構成のうち、第3層のマゼンタカプラー(E x M)を本発明のマゼンタカプラー: IV-6として、第1層のイエローカプラーを比較カプラーおよび本発明のイエローカプラーに置き換え、試料No. 31～38を作製した。

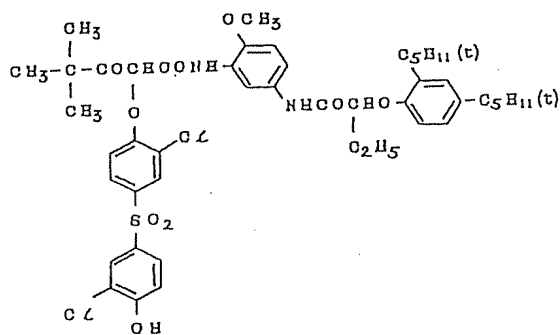
比較カプラー(Y-1)



第2表

試料No.	シアアンカプラー	シアアン反射濃度		
		1時間後	2週間後 60°C-70% (ΔDr)	3ヶ月後 室温 (ΔDr)
21	(E x C)	0.11	0.27(0.16)	0.20(0.09)
22	(C-1)	0.11	0.23(0.12)	0.18(0.07)
23	(C-2)	0.10	0.21(0.11)	0.16(0.06)
24	(III-2)	0.11	0.14(0.03)	0.13(0.02)
25	(III-3)	0.11	0.14(0.03)	0.13(0.02)
26	(III-7)	0.11	0.14(0.03)	0.13(0.02)
27	(III-11)	0.10	0.15(0.05)	0.14(0.04)
28	(IV-9)	0.10	0.13(0.03)	0.12(0.02)
29	(IV-36)	0.11	0.15(0.04)	0.14(0.03)

比較カプラー(Y-2)



実施例1と同様にして現像処理を行い、処理済みの試料No. 31～38のそれぞれについて、処理後のイエローステインを評価した。

第3表に上記の結果及び処理後1時間からのイエローステインの増加分(ΔDb)を示す。

第3表

試料No.	イエローカプラー	イエロー反射濃度		
		1時間後	2週間後 60°C-70% (ΔDb)	3ヶ月後 室温 (ΔDb)
31	(E x Y)	0.09	0.19(0.10)	0.15(0.06)
32	(Y-1)	0.10	0.22(0.12)	0.17(0.07)
33	(Y-2)	0.10	0.24(0.14)	0.19(0.09)
34	(III-4)	0.10	0.15(0.05)	0.13(0.03)
35	(III-12)	0.10	0.15(0.05)	0.13(0.03)
36	(III-18)	0.09	0.13(0.04)	0.11(0.02)
37	(III-28)	0.10	0.15(0.05)	0.12(0.02)
38	(III-38)	0.10	0.14(0.04)	0.12(0.02)



特開平1-106055 (64)

手続補正書 (自発)

昭和63年2月5日

特許庁長官 小川 邦夫 殿

特許  
63.2.5

第3表において、試料No.31、32、33は比較例であり、試料No.34～38は本発明の実施例である。

第3表の結果から、本発明のカブラーを用いた場合、処理後経時によるステイン発生が十分に防止されていることが明らかである。

特許出願人 富士写真フイルム株式会社

代理人 弁理士 飯田 敏三

## 1. 事件の表示

昭和62年特許願第262818号

## 2. 発明の名称

ハロゲン化銀カラー写真感光材料

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 神奈川県南足柄市中沼210番地

名称 (520) 富士写真フイルム株式会社

代表者 大西 寛

## 4. 代理人

住所 〒105 東京都港区新橋3丁目7番3号

ミドリヤ第2ビル 7階

電話 (03) 591-7387

氏名 (7643) 弁理士 飯田 敏三

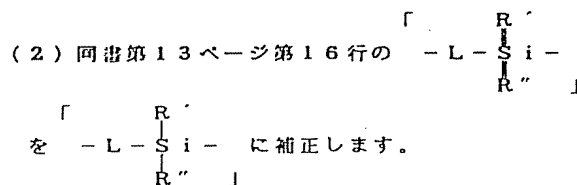
## 5. 補正命令の日付 自発

## 6. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

## 7. 補正の内容

- (1) 明細書第7ページ第2行の「メチルー」の次に「4-」を加入します。

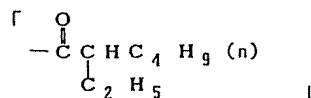


- (3) 同書第14ページ第1行の
- $$\begin{array}{c} \text{R}''' \\ | \\ -\text{N}- \\ | \\ \text{R}'''' \end{array}$$
- を
- $$\begin{array}{c} \text{R}''' \\ | \\ -\text{N}- \\ | \\ \text{R}'''' \end{array}$$
- に補正します。

- (4) 同書第18ページ第4行の「およびY」を「およびY<sub>5</sub>」に補正します。

- (5) 同書第46ページ下から第1行の「金属原子」の次に「群」を加入します。

- (6) 同書第55ページ(II-20)の化学式を



に補正します。